

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-269593

(43)公開日 平成9年(1997)10月14日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/00	5 0 3		G 0 3 F 7/00	5 0 3
7/004	5 0 1		7/004	5 0 1
7/027	5 0 2		7/027	5 0 2
7/028			7/028	
7/085			7/085	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 49 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-78868	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成8年(1996)4月1日	(72)発明者	西宮 伸幸 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
		(72)発明者	東 達治 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
		(72)発明者	曾呂利 忠弘 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 感光性平版印刷版

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 感光層と支持体が光接着して強固な感光層／支持体密着力を発現し、かつ非画像部が十分な親水性を有する、感光性平版印刷版を提供する。

【解決手段】 分子量1000以下のフェノール類又は有機リン酸系化合物を溶解した溶媒中で下記一般式

(I)又は(II)で表される化合物を加水分解および重縮合させて得られる組成物を、基板表面に塗布・乾燥して得られた層の上に、感光層を設けた感光性平版印刷版。

A・M(R)。 (I)

A'・M(R)。 (II)

(式中、Mはケイ素、アルミニウム等、を表わす。Aは水素、置換又は無置換のアルキル基等、又はラジカルによって付加反応を起こし得る官能基を表わす。A'は、ラジカルによって付加反応を起こし得る官能基を表す。Rは、特定の含酸素官能基を表す。mは0又は正の整数でm+n=3又は4を表わし、mが2以上の場合は、Aは同種のものとするとも、異種のものが交ったものとするともできる。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量1000以下のフェノール類又は有機リン酸系化合物を溶解した溶媒中で下記一般式

(I) で表される化合物を加水分解および重縮合させて得られる組成物を、基板表面に塗布・乾燥して得られた層の上に、感光層を設けたことを特徴とする感光性平版印刷版。

A・M(R)。 (I)

(式中、Mは、ケイ素、アルミニウム、チタン又はジルコニウムを表わす。Aは、水素、アルキル基、アリール基、アルケニル基、プロパルギル基、アルコキシ基、エポキシアルキル基、シリル基、シロキシ基又はラジカルによって付加反応を起こし得る官能基を表わす。Rは、下記(a)～(e)のいずれかを表す。)

【化1】



(R¹及びR²は、同じであっても異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基を表わす。)、mは0又は正の整数でm+n=3又は4を表わし、mが2以上の場合は、Aは同種のものとするとも、異種のものがあったものとするともできる。)

【請求項2】 分子量1000以下のフェノール類又は有機リン酸系化合物を溶解した溶媒中でラジカルによって付加反応を起こし得る官能基を有する下記一般式 (II) で表される化合物を加水分解および重縮合させて得られる組成物を、基板表面に塗布・乾燥して得られた層の上に、光重合性感光層を設けたことを特徴とする感光性平版印刷版。

A'・M(R)。 (II)

(式中、Mは、ケイ素、アルミニウム、チタン又はジルコニウムを表わす。A'は、ラジカルによって付加反応を起こし得る官能基を表わす。Rは、下記(a)～

(e)のいずれかを表す。)

【化2】



(式中、R¹及びR²は、同じであっても異なってもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基を表わす。)、mは0又は正の整数でm+n=3又は4を表わし、mが2以上の場合は、A'は同種のものとするとも、異種のものがあったものとするともできる。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

30 【発明の属する技術分野】 本発明は、感光性印刷版に関し、特に、レーザ光で直接書き込み可能な感光性平版印刷版(以下、単に「PS版」という)に関する。

【0002】

40 【従来の技術】 従来より、ネガ型PS版は広く知られており、光に当たると硬化するジアゾ樹脂含有感光層を用いるもの、光重合性感光層を用いるもの、光架橋性感光層を用いるものなどがある。ここで、光重合性及び光架橋性という語句は、光によって発生させられた活性化学種によって有機層の重合及び架橋が引き起される性質を意味する。このようなPS版から印刷用の版を作るには、これらの感光性層を有するPS版の上に透明ネガフィルムの原稿をのせ、紫外光を用いて露光する操作が行なわれる。その原稿が文字からなるものである場合も一部フィルムに原稿をとってからPS版に露光するという操作が必要であるため、作業が煩雑となっていた。そこで、感光層にある種の高感度な重合性層を用い、細くビームを絞ったレーザ光をその版面上に走査させ、文字原稿、画像原稿などを直接版面上に形成させ、フィルム原稿なしで直接製版する試みが鋭意なされてきた。例えば、特公昭61-9621号、特開昭63-178105号、

特開平2-244050号公報等に記載の感光性組成物の使用により、フィルム原稿なしで直接版を作ることが可能である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のこうした高感度光重合性の印刷版は、印刷版として使用する時の条件にもよるが、感光層／支持体密着力が必ずしも強力ではないため、高速で大部数の印刷に使用すると、ベタ画像が抜けたり、細線がとんだりする不具合を生ずる。感光層／支持体密着力を強力なものとするために支持体表面の粗面を粗くすると、確かに画像の耐久性は向上するが、反面非画像部の親水性が低下し、印刷に汚れを生じる結果となる。また、ジアゾ樹脂のような下塗り層を用いて感光層／支持体間の密着力を向上させようとしても、ジアゾ基が光分解してそれ自身が支持体に結合するプロセス及び／又はジアゾ基自身と感光層とが結合するプロセスが進行しにくく、比較的多量の露光量を必要とするため、レーザ露光で直接版を作ろうとするシステムとは適合しない。そのためゾルゲル処理液により多くの重合性官能基を組み込んで界面での光接着をより効率よく進行させることを試みられているが（例えば、特開平7-159983号等）、重合性官能基を多くしすぎると、非画像部の親水性が損なわれて汚れが生じるという問題があった。従って、本発明は、高感度な光重合性感光層が感光し、重合する間に該感光層と支持体とが光接着して強固な感光層／支持体密着力を発現し、且つ非画像部が十分な親水性を有する、特にレーザ書き込み可能な光感光性PS版を提供することを目的とする。

【0004】また、従来のタイプのネガ型PS版、ポジ型PS版においても非画像部の親水性の不足が実技上の問題を起こすことが多く、特に感光層／支持体密着力を高めようとして感光層中のバインダー成分を変更したりすると、印刷汚れを引き起こす場合がある。そこで、従来タイプのネガ型PS版感光層またはポジ型PS版感光層を有し、感光層／支持体密着力が十分で且つ非画像部が十分な親水性を有する光感光性PS版を提供することもまた本発明の目的である。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、

(1) 分子量1000以下のフェノール類又は有機リン酸系化合物を溶解した溶媒中で下記一般式(I)で表される化合物を加水分解および重縮合させて得られる組成物を、基板表面に塗布・乾燥して得られた層の上に、感光層を設けたことを特徴とする感光性平版印刷版。



(式中、Mは、ケイ素、アルミニウム、チタン又はジルコニウムを表わす。Aは、水素、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換

(3)

特開平9-269593

4

のアルケニル基、置換又は無置換のプロパルギル基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のエポキシアルキル基、置換又は無置換のシリル基、置換又は無置換のシロキシ基又はラジカルによって付加反応を起こし得る官能基を表わす。Rは、下記の一般式(a)～(e)のいずれかを表す。)

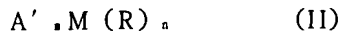
【0006】

【化3】



【0007】(式中、R¹及びR²は、同じであっても異なってもよく、それぞれ置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、置換又は無置換のアリール基を表わす。)、mは0又は正の整数でm+n=3又は4を表わし、mが2以上の場合は、Aは同種のものとすることも、異種のもが交ったものとすることもできる。)

(2) 分子量1000以下のフェノール類又は有機リン酸系化合物を溶解した溶媒中でラジカルによって付加反応を起こし得る官能基を有する下記一般式(II)で表される化合物を加水分解および重縮合させて得られる組成物を、基板表面に塗布・乾燥して得られた層の上に、光重合性感光層を設けたことを特徴とする感光性平版印刷版。

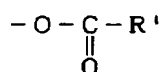


(式中、Mはケイ素、アルミニウム、チタン又はジルコニウムを表わす。A'は、ラジカルによって付加反応を起こし得る官能基を表わす。Rは、下記の(a)～(e)のいずれかを表す。

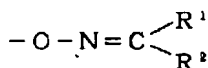
【0008】

【化4】

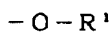
50



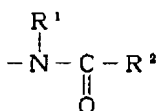
(a)



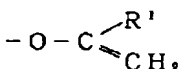
(b)



(c)



(d)



(e)

【0009】(R¹ 及び R² は、同じであっても異なっているとしてもよく、それぞれ置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアルケニル基、置換又は無置換のアリール基を表わす。)、mは0又は正の整数でm+n=3又は4を表わし、mが2以上の場合は、Aは同種のものとするこも、異種のもものが交ったものとするこもできる。)によって、上記目的が達成できるこを見出し、本発明に到ったものである。即ち、分子量1000以下のフェノール類及び／又は有機リン酸系化合物がアルカリ現像時に支持体非画像部から脱落し、その脱落した部分の親水性を高める一方、支持体上に共有結合により植えつけられた有機官能基が感光層と有機-有機相互作用することによってよく密着し、或いは、支持体上に共有結合により植えつけられた付加反応性の官能基が光重合性感光層と光接着して強固な感光層/支持体密着力を発現し、且つ非画像部上では該付加反応性官能基が支持体の親水性を低下させるには至らないほどの密度で存在するため、非画像部には十分な親水性が保たれる。これにより、従来、密着性と親水性のコントロールが難し

かったゾルゲル処理液に重合性官能基をより多く組み込むことが可能となり光接着を効率よく進行させることができると共に、非画像部の親水性が損なわれず汚れを防止することができる。特に、上記(2)の発明により、レーザー書き込み可能な感光性PS版を好適に提供することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。一般式(I)及び(II)において、金属Mは、Si、Al、Ti、Zrの何れでもよく、Al、Si、Tiが原料入手性の点で好ましい。

【0011】一般式(I)及び(II)において、A及びA'は処理済表面に共有結合的に固定される官能基であり、式(I)及び(II)の形で安定に存在するものであればいかなるものでもよい。処理済表面の化学反応性はA及びA'の種類と量によって制御することができる。Aの代表例としては、水素、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基、置換又は無置換のアルケニル基、置換又は無置換のプロパルギル基、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のエポキシアルキル基、置換又は無置換のシリル基、置換又は無置換のシロキシ基、又はラジカル反応によって付加反応を起こしえる官能基が挙げられ、これらのものは、目的に応じて例えば以下に示す様な1個もしくは複数の官能基により、置換されていてもよい。ハロゲン基、アルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基、プロパルギル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、カルバメート基、ジアゾニオ基、ジアゾ基、アゾ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホニル基、スルホ基、シアノ基、イソシアナト基、チオイソシアナト基、スルファモイル基、ニトロ基、シリル基、シロキシ基。以下にAのより具体的な例を示す。

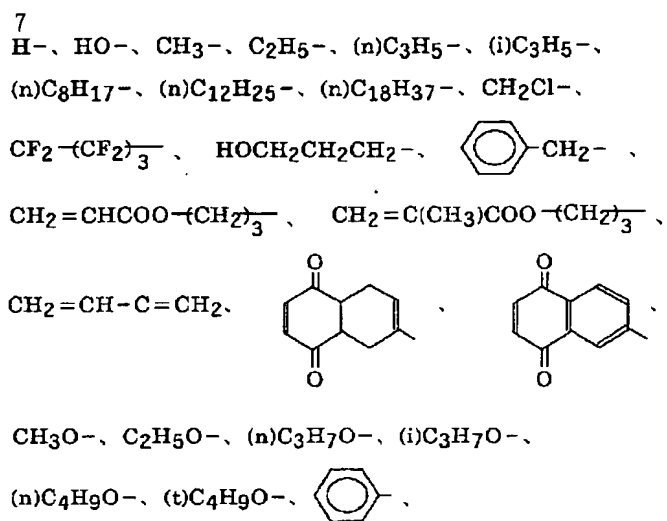
【0012】

【化5】

(5)

特開平9-269593

8

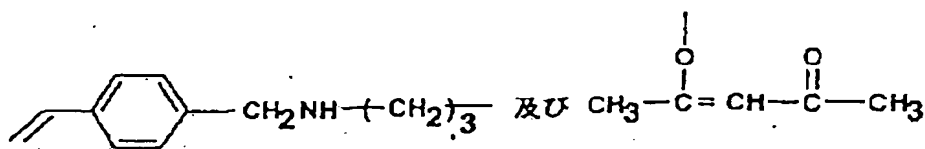
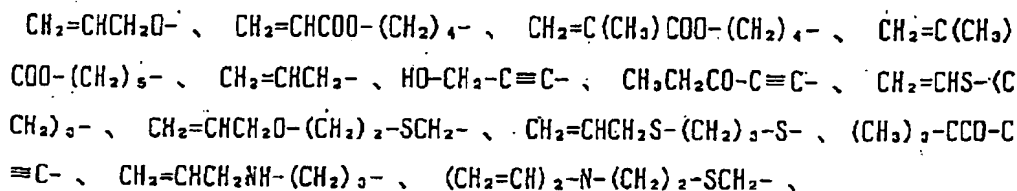
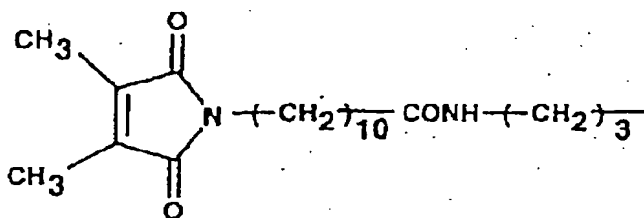
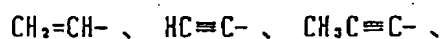
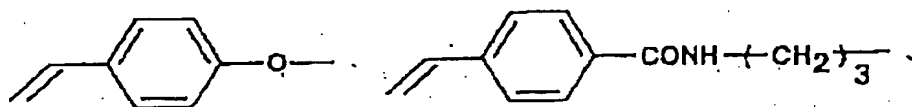
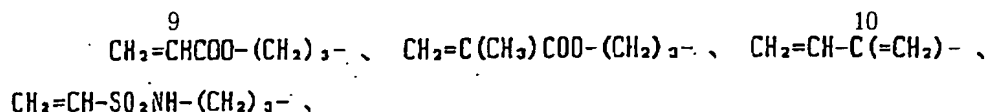


【0013】A' はラジカルによって付加反応を起こし
える官能基を表し、上記Aで表される置換基のうち、ラ
ジカルによって付加反応を起こしえる官能基であればい
ずれでもよい。以下に好適に使用されるA' の具体的な

例を示す。

【0014】

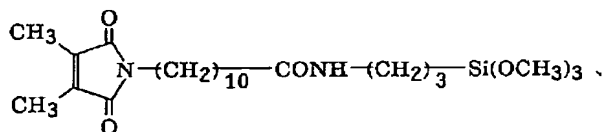
【化6】



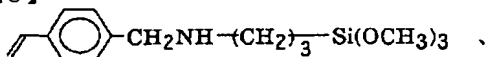
【0015】一般式 (I) 及び (II) における R を表す式 (a) ~ (e) 中の R¹、R² は、置換又は無置換のアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 10、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル）、置換又は無置換のアルケニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、さらに好ましくは炭素数 2 ~ 10、例えば、ビニル、アリル）、置換又は無置換のアリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 20、さらに好ましくは炭素数 6 ~ 10、例えば、ベンジル、ナフチル）である。また、-R は一座配位型のものに限定されず、ジオール、トリオールなどの多座アルコキシド、シュウ酸、コハク酸などの多座有機酸残基とすることもできる。—

一般式 (I) 及び (II) の化合物において、式 (a) ~ (b) の R¹ 及び R² の一部もしくは全部がハロゲン原子に置きかわったものも、本発明に従う組成物を調製するための化合物として好適に使用することができる。更に詳しく述べれば、水、アルコール類などの作用によって、一般式 (I) 及び (II) で示される化合物を生成し得る、前駆体化合物も全て使用できる。ハロゲン原子の代表例は F、Cl、Br 及び I である。また、一般式 (I) 及び (II) において、式 (a) ~ (b) の R¹ 及び R² の一部もしくは全部が加水分解及び重縮合反応を起して、分子中に金属-酸素-金属結合を有するに至った化合物も、本発明において使用することができる。

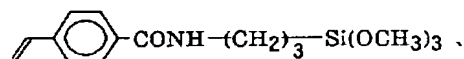
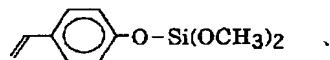
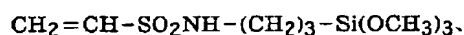
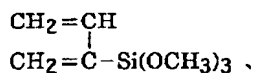
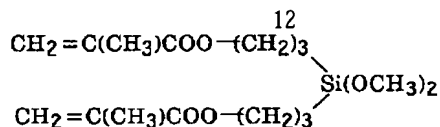
【化7】



【化9】



*



【化8】

【0027】フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、フロログルコシド、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトラオール、4, 4'

ーチオビス (1, 3-ジヒドロキシ) ベンゼン、2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシジフェニルスルフォン、トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、4, 4- (α -メチルベンジリデン) ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス (4-ヒドロキシフェニル) -1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス (4-ヒドロキシフェニル) -1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス (ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 2-トリス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス (4-ヒドロキシフェニル) ヘキサン、1, 2-テトラキス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、1, 1, 3-トリス (ヒドロキシフェニル) ブタン、パラ (α , α' , α'' -テトラキス (4-ヒドロキシフェニル) -キシレン、

【0028】2, 4, 4' -トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシ-2'-メチルベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6, 3', 4' -ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 4' -ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 5' -ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6, 3', 4', 5' -ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシアセトフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルペンチルケトン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルヘキシルケトン、ビス (2, 4-ジヒドロキシフェニル) メタン、ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) メタン、ビス (2, 4-ジヒドロキシフェニル) プロパン-1、ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) プロパン-1, 3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸プロピル、2, 3, 4-トリヒドロキシ安息香酸フェニル、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸フェニル、ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル) メタン、ビス (3-アセチル-4, 5, 6-トリヒドロキシフェニル) メタン、ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル) ベンゼン、ビス (2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル) ベンゼン、エチレングリコール-ジ (3, 5-ジヒドロキシベンゾエート)、エチレングリコール-ジ (3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート)、

【0029】2, 3, 4-ビフェニルトリオール、3, 4, 5-ビフェニルトリオール、3, 5, 3', 5' -ビフェニルテトラール、2, 4, 2', 4' -ビフェニルテトラール、2, 4, 6, 3', 5' -ビフェニルペンツール、2, 4, 6, 2', 4', 6' -ビフェニル

ヘキソール、2, 3, 4, 2', 3', 4' -ビフェニルヘキソール、4, 4' -チオビス (1, 3-ジヒドロキシ) ベンゼン、2, 2', 4, 4' -ジフェニルスルフォン、4, 4', 4'' -トリヒドロキシ-3, 5, 3', 5' -テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4'' -テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5' -テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 2'', 3'', 4'' -ペンタヒドロキシ-3, 5, 3', 5' -テトラメチルトリフェニルメタン、2, 3, 4, 2', 3', 4' -ヘキサヒドロキシ-5, 5' -ジアセチルトリフェニルメタン、2, 3, 4, 2', 3', 4' -3'', 4'' -オクタヒドロキシ-5, 5' -ジアセチルトリフェニルメタン、2, 4, 6, 2', 4', 6' -ヘキサヒドロキシ-5, 5' -ジプロピオニルトリフェニルメタン、

【0030】3, 3, 3', 3' -テトラメチル-1, 1' -スピロビーインダン-5, 6, 5', 6' -テトラール、3, 3, 3', 3' -テトラメチル-1, 1' -スピロビーインダン-5, 6, 7, 5', 6', 7' -ヘキソール、3, 3, 3', 3' -テトラメチル-1, 1' -スピロビーインダン-4, 5, 6, 4', 5', 6' -ヘキソール、3, 3, 3', 3' -テトラメチル-1, 1' -スピロビーインダン-4, 5, 6, 5', 6', 7' -ヘキソール、3, 3-ビス (3, 4-ジヒドロキシフェニル) フタリド、3, 3-ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) フタリド、3', 4', 5', 6' -テトラヒドロキシスピロ (フタリド-3, 9' -キサンテン)、

【0031】モリン、ケルセチン、ルチン等のフラボノ色素類、 α , α' , α'' -トリス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス (3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル) 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス (3, 5-ジn-プロピル-4-ヒドロキシフェニル) 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス (3, 5-ジn-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス (3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル) 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス (2, 4-ジヒドロキシフェニル) 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス (5-メチル-2-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、2, 4, 6-トリス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) チオメチ

ル) メシチレン、1- $[\alpha$ -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- $[\alpha$, α' -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1- $[\alpha$ -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-3- $[\alpha$, α' -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1- $[\alpha$ -メチル- α -(3', 5'-ジメチル-4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- $[\alpha$, α' -ビス(3'', 5''-ジメチル-4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1- $[\alpha$ -メチル- α -(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- $[\alpha'$, α' -ビス(3''-メチル-4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1- $[\alpha$ -メチル- α -(3'-メトキシ-4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4- $[\alpha'$, α' -ビス(3''-メトキシ-4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1- $[\alpha$ -メチル- α -(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)エチル]-4- $[\alpha'$, α' -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1- $[\alpha$ -メチル- α -(2', 4'-ジヒドロキシフェニル)エチル]-3- $[\alpha''$, α' -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン等の特開平4-253058号に記載のポリヒドロキシ化合物、

【0032】p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、m-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、m-ビス(2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 5-ジヒドロキシ-3-プロムベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-メチルベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-メトキシベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-ニトロベンゾイル)ベンゼン、p-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-シアノベンゾイル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2, 5-ジヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、 α , α' -ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)-p-キシレン、 α , α' , α' -トリス(2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル)メシチレン、

【0033】2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-

5'-エチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2'-4'-ジヒドロキシベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2'-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5'-メチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 3', 4'-トリヒドロキシ-5'-アセチルベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 4', 6'-トリヒドロキシベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 3', 4'-トリヒドロキシベンジル)-p-クレゾール、2, 6-ビス-(2', 3', 4'-トリヒドロキシベンジル)-3, 5-ジメチルフェノール、4, 6-ビス-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルベンジル)-ピロガロール、4, 6-ビス-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメトキシベンジル)-ピロガロール、2, 6-ビス-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルベンジル)-1, 3, 4-トリヒドロキシフェノール、4, 6-ビス-(2', 4', 6'-トリヒドロキシベンジル)-2, 4-ジメチルフェノール、4, 6-ビス-(2', 3', 4'-トリヒドロキシベンジル)-2, 5-ジメチルフェノール等を挙げることができる。

【0034】次に、本発明で使用する有機リン酸系化合物について述べる。本発明に用いられる有機リン酸系化合物は、(1) $R^3 - (PO(OH)_2)_n$ で表わされる置換または無置換の脂肪族化合物または芳香族化合物 (n は1または2)、(2) $R^3 - (PO(OH)(R^4))_n$ で表わされる置換または無置換の脂肪族化合物または芳香族化合物 (n は1または2)、(n が1のとき、 R^3 , R^4 は置換、又は無置換のアルキル基(好ましくは炭素数1~14のもの)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~14のもの)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数6~10のもの)、アリール基(好ましくは炭素数6~10のもの)、アシル基(好ましくは炭素数1~14のもの)、アシロキシ基(好ましくは炭素数1~14のもの)であり、 n が2のとき R^3 はアルキレン基(好ましくは炭素数1~14のもの)またはアリーレン基(好ましくは炭素数6~10のもの)を表し、 R^4 は前記定義のとおりであり、置換基としてはアルキル基(但し、アリール残基に対する置換基に限る)、アリール基(但し、アルキル残基に対する置換基に限る)、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリーロキシ基、ビニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲンから選ばれた少くとも1種が挙げられる)からなる化合物群より選ばれた少くとも1種の化合物である。

【0035】アリーロキシ基としては、フェノキシ基、p-クロロフェノキシ基、p-メチルフェノキシ基、ピリジニル基、アリール基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、

プロピオニル基、ベンゾイル基、アシロキシ基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ピバロイルオキシ基などが挙げられる。(1)及び(2)の化合物は、塩の形で用いてもよい。塩としては、カリウム、ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属塩の他に、カルシウム、コバルト、鉄、ニッケル、マンガン、マグネシウム、バリウム、銅などの塩が挙げられる。

【0036】以下に具体例を示す。式(1)の化合物の例としては、フェニルホスホン酸、フェニルリン酸、ナフチルホスホン酸、ナフチルリン酸、グリセロホスホン酸、グリセロリン酸、p-ニトロフェニルホスホン酸、p-ニトロフェニルリン酸、p-メトキシフェニルホスホン酸、p-メトキシフェニルリン酸、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸、p-ヒドロキシフェニルリン酸、p-トリルホスホン酸、p-トリルリン酸、p-アセチルフェニルホスホン酸、p-アセチルフェニルリン酸、p-シアノフェニルホスホン酸、p-シアノフェニルリン酸、m-クロルフェニルホスホン酸、m-クロルフェニルリン酸、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、2-カルボキシエチルホスホン酸、フォスフォノアセティックアシッド、2-フェニルエチルホスホン酸、2-ヒドロキシエチルホスホン酸、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、アミノヘキシルリン酸、2-メトキシエチルホスホン酸、2-アセチルエチルホスホン酸、ホスホセリン、ホスホスレオニン、リン酸ピリドキサル、ジホスホノメタン、1, 2-ジホスホノエタン、1, 3-ジホスホノプロパン、1, 4-ジホスホノブタン、1, 5-ジホスホノペンタン、1, 6-ジホスホノヘキサン、1, 7-ジホスホノヘプタン、1, 8-ジホスホノオクタン、1, 9-ジホスホノノナン、1, 10-ジホスホノデカン、1, 11-ジホスホノウンデカン、1, 12-ジホスホノウンデカン、o-フェニレンジホスホン酸、m-フェニレンジホスホン酸、p-フェニレンジホスホン酸、4, 4'-ビフェニレンジホスホン酸、o-キシリレンジホスホン酸、m-キシリレンジホスホン酸、p-キシリレンジホスホン酸等が挙げられる。

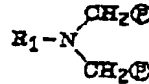
【0037】式(2)の化合物の例としては、フェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ジメチルホスフィン酸、p-ニトロフェニルホスフィン酸、p-メトキシフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸、p-トリルホスフィン酸、p-アセチルフェニルホスフィン酸、ビスニトロフェニルリン酸、リン酸ジオクチル、リン酸ジイソプロピル、リン酸ジブチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸ジエチルエステル、リン酸ジ-2-エチルヘキシルエステル、リン酸ジフェニルエステル、メチルホスフィン酸、エチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、2-カルボキシエチルホスフィン酸、2-フェニルエチルホスフィン酸、2-ヒドロキシエチルホスフィ

ン酸、2-メトキシエチルホスフィン酸、2-アセチルエチルホスフィン酸などが挙げられる。

【0038】更に、本発明の有機リン酸系化合物として次の式(3)で表される化合物も使用することができる。

【0039】

【化10】



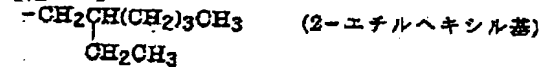
.....(3)

$\oplus: -\text{PO}_3\text{H}_2$ 又は $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 又はその塩
R₁:置換基を有していてもよい有機残基

【0040】以下に具体例を示す。但し本発明の範囲は、これらに限定されるものではない。又具体例の2EHは

【0041】

【化11】



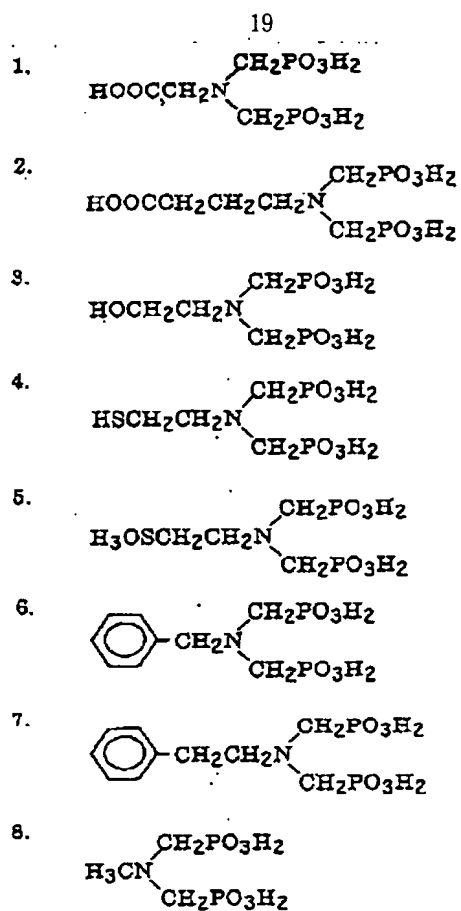
【0042】nOctはn-C₈H₁₇ (n-オクチル基)を表す。

【0043】

【化12】

(11)

特開平9-269593



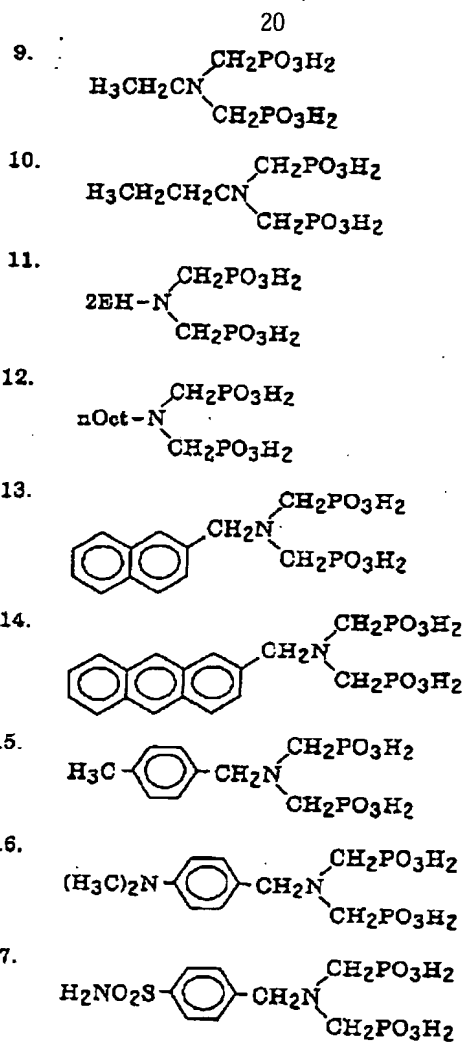
【0044】

【化13】

10

20

30

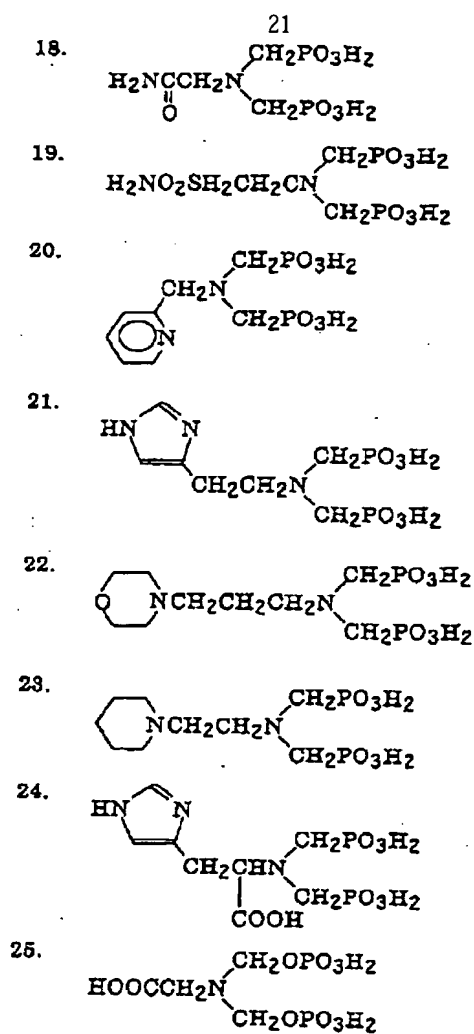


【0045】

【化14】

(12)

特開平 9-269593



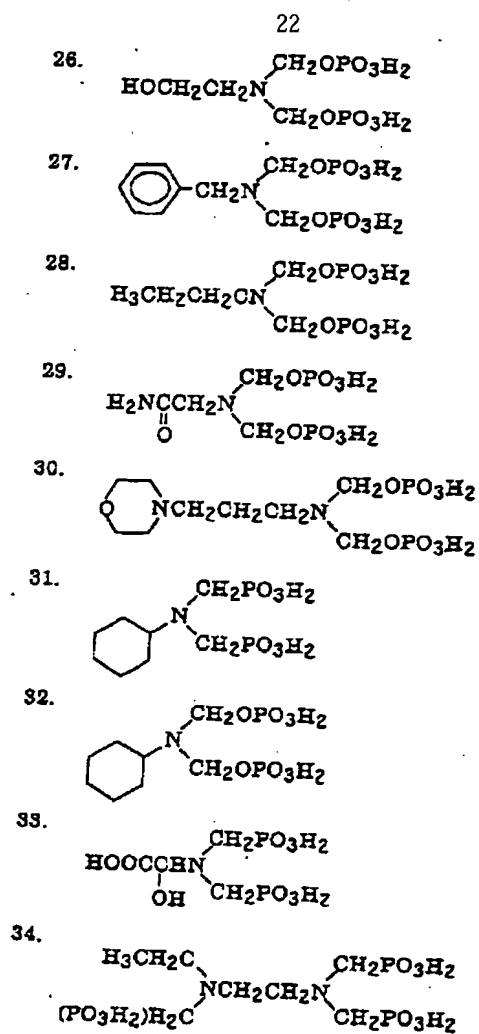
【0046】

【化15】

10

20

30

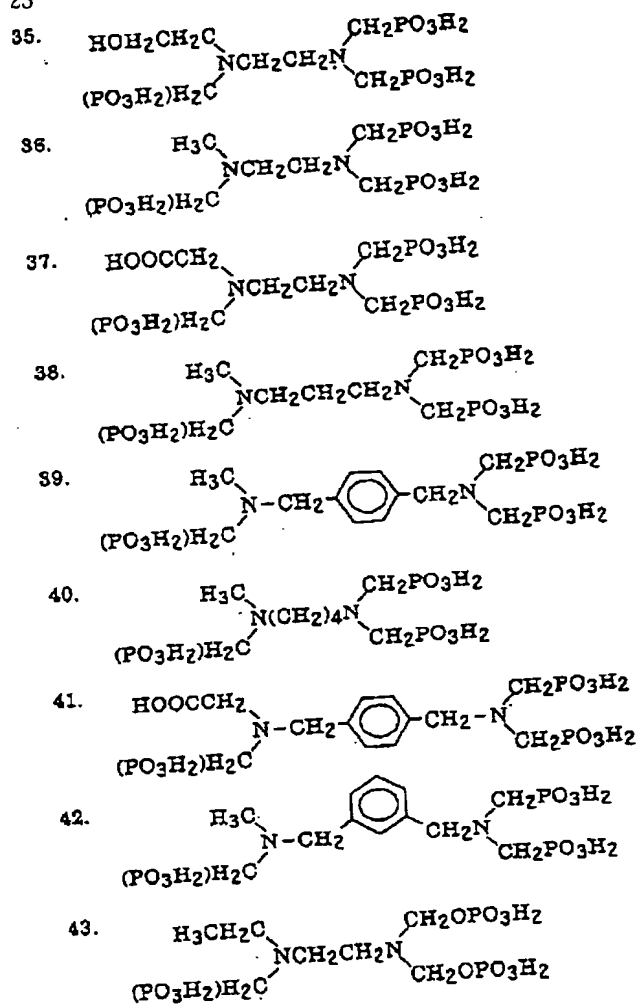


【0047】

【化16】

23

24

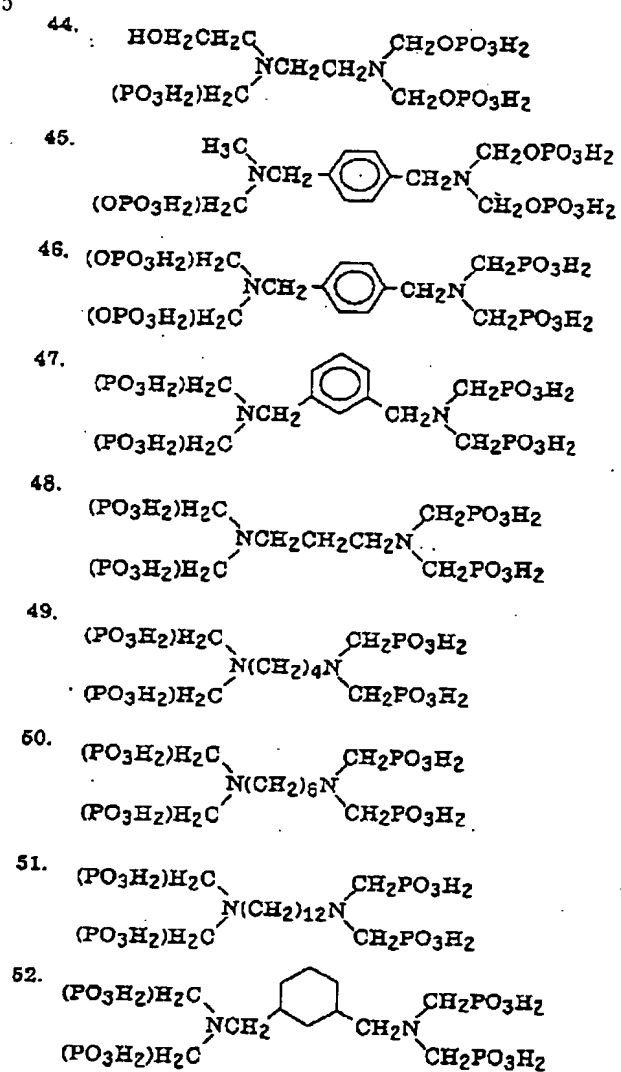


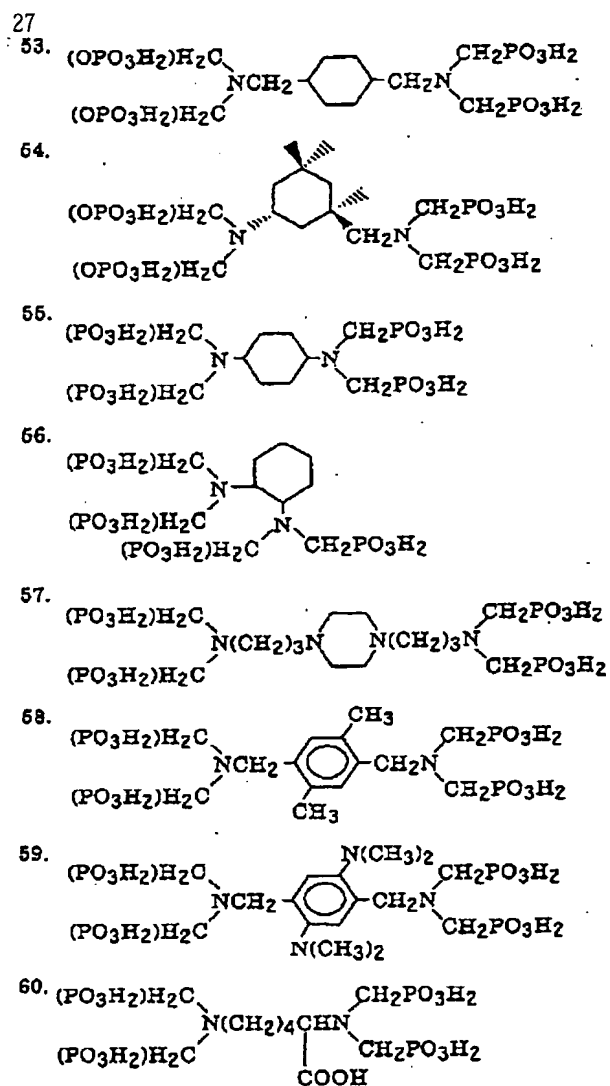
【0048】

30 【化17】

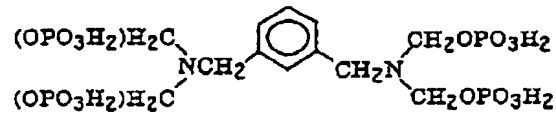
25

26

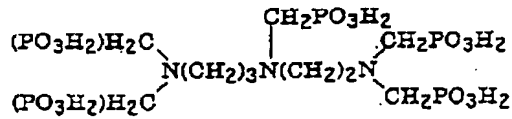




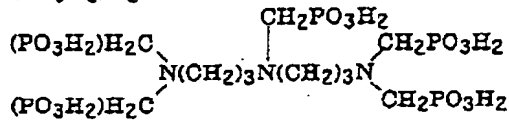
- 29
61.
$$\begin{array}{c} (\text{PO}_3\text{H}_2)\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ (\text{PO}_3\text{H}_2)\text{H}_2\text{C} \quad \text{OH} \quad \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$$
62.
$$\begin{array}{c} (\text{PO}_3\text{H}_2)\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NCHCH}_2\text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ (\text{PO}_3\text{H}_2)\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$$
63.
$$\begin{array}{c} (\text{PO}_3\text{H}_2)\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ (\text{PO}_3\text{H}_2)\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$$
64.
$$\begin{array}{c} (\text{PO}_3\text{H}_2)\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ (\text{PO}_3\text{H}_2)\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2 \end{array}$$
65.
$$\begin{array}{c} (\text{OPO}_3\text{H}_2)\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NCH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2\text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ (\text{OPO}_3\text{H}_2)\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2 \end{array}$$
66.
$$\begin{array}{c} (\text{OPO}_3\text{H}_2)\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ (\text{OPO}_3\text{H}_2)\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2 \end{array}$$
67.
$$\begin{array}{c} (\text{OPO}_3\text{H}_2)\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NCH}_2 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{CH}_2\text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ (\text{OPO}_3\text{H}_2)\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2 \end{array}$$
68.
$$\begin{array}{c} (\text{OPO}_3\text{H}_2)\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{N} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ (\text{OPO}_3\text{H}_2)\text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2 \end{array}$$

31
69.

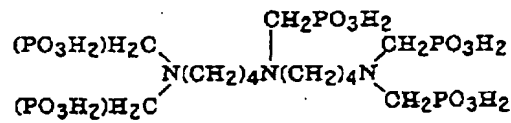
70.



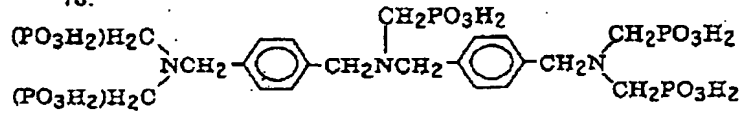
71.



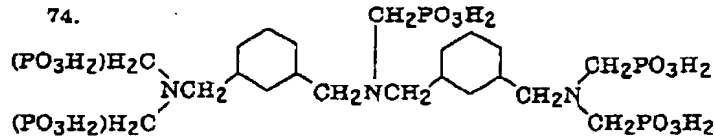
72.



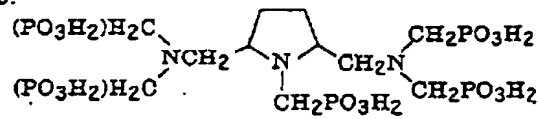
73.



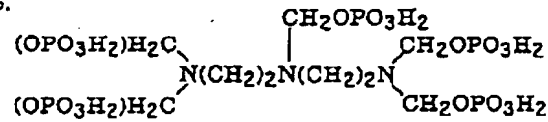
74.

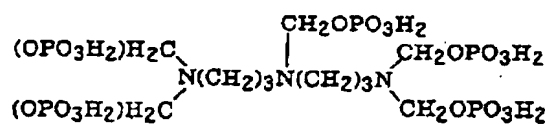


75.

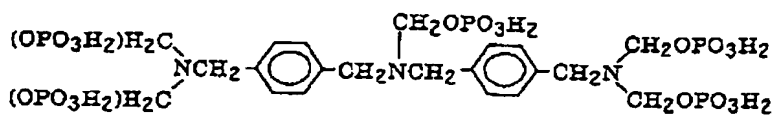


76.

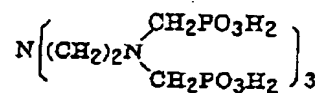


33
77.

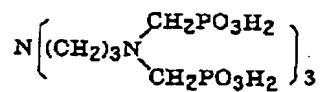
78.



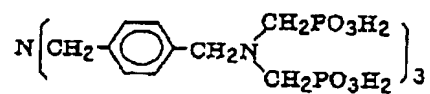
79.



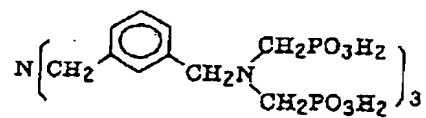
80.



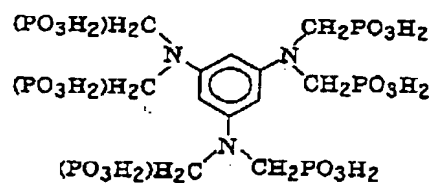
81.



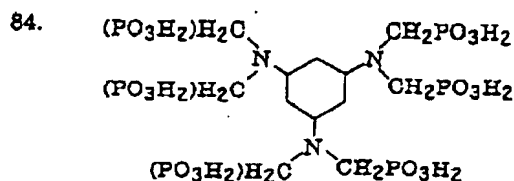
82.



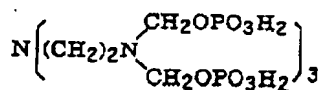
83.



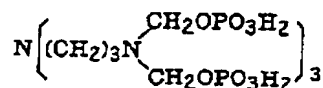
35



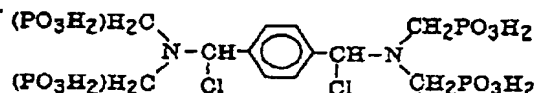
85.



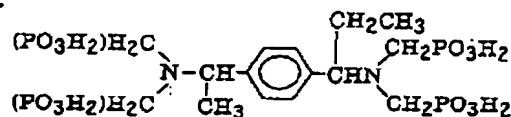
86.



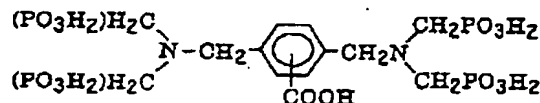
87.



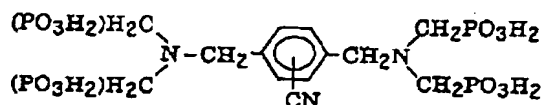
88.



89.

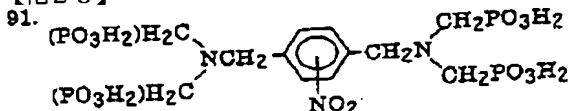


90.

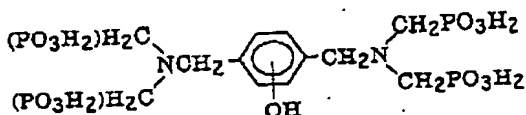


【0054】

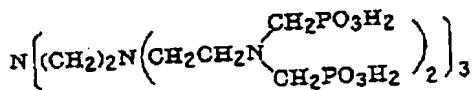
【化23】



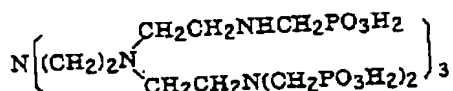
92.



93.



94.



【0055】本発明の有機リン酸系化合物は、SYNTHESIS 81-96 (1976)、「実験化学講座19」(丸善1957年刊)記載のシッフ塩基へのホスホン酸の付加反応、アルコールとオルトリン酸の脱水縮合反応及びアルコールとオキシ塩化リンの縮合反応等により合成することができる。

【0056】本発明で使用する分子量1000以下のフェノール類及び有機リン酸系化合物を溶解させ、一般式(I)及び(II)で表わされる化合物を加水分解とともに重縮合させるための有機溶媒の例は以下のものがある。メタノール、エタノール、n-及びi-プロパノール、1-及び2-ブタノール、イソブチルアルコール、アミルアルコール、ペンタノール、フーゼル油、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、石油エーテル、石油ベンジン、リグロイン、ガソリン、灯油、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、o-、m-及びp-キシレン、スチレ

ン、クレゾール、テトラリン、デカリン、テレピン油、クロロホルム、四塩化炭素、塩化メチレン、塩化エチレン、塩化エチリデン、トリクロルエタン、テトラクロルエタン、トリクロルエチレン、テトラクロルエチレン、トリクロルプロパン、塩化イソプロピル、ジクロルプロパン、塩化ブチル、塩化アミル、塩化ヘキシル、臭化エチレン、テトラブロムエタン、クロルベンゼン、*o*-ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、ブロムベンゼン、クロルトルエン、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ヘキシルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、エチルベンジルエーテル、1, 4-ジオキサン、2-メチルフラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、2-エトキシテトラヒドロピラン、シネオール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、ジエチルケトン、エチルブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、ホロン、イソホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸第二ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸メチルイソアミル、酢酸メトキシブチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸ヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ベンジル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸アミル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、酪酸アミル、酪酸イソアミル、アセト酢酸メチル、アセトン酢酸エチル、イソ吉草酸イソアミル、乳酸メチル、乳液エチル、乳酸ブチル、乳酸アミル、安息香酸メチル、シュウ酸ジエチル、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールイソアミルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、メトキシメトキシエタノール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコール酪酸モノエステル、エチレングリコールプロピオン酸ジエステル、エチレングリコ

ール酪酸ジエステル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールアセテート、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリメチレングリコール、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、3-メトキシ-3-メトキシブタノール、ギ酸、酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、無水プロピオン酸、酪酸、吉草酸、乳酸、ピリジン、ピコリン、キノリン、イソキノリン、ジメチルスルホキシド、リン酸トリエチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、6-ヘキサノラクトン、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル、サリチル酸ブチル、アジピン酸ジエチル、炭酸エチル、硫化ブチル、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、モノ-、ジ-およびトリエタノールアミン、N, N-ジメチルホルムアミド、グリセリン。

【0057】特に好ましいものは、メタノール、エタノール、*i*-プロパノール、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、アセチルアセトン、N, N-ジメチルホルムアミドおよびモノエタノールアミンである。有機溶媒は単独で使用してもよく、或いは2種以上のものを混合して使用してもよい。本発明のフェノール類又は有機リン酸系化合物が上記有機化合物に溶けないときは、1, 4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジメチルスルホキシド、

N, N-ジメチルホルムアミド、アセチルアセトンに溶かしてから上記有機溶媒に混ぜこむ。フェノール類及び有機リン酸系化合物の使用量は、一般式 (I) 及び (II) で表される化合物のモル数を基準として $1/10 \sim 1/200$ 倍モルが適当である。一般式 (I) 及び (II) で表わされる化合物を有機溶媒中で加水分解する場合、有機溶媒中に残留して含有されている水をそのまま加水分解剤として用いることも可能であるが、本発明に従う液状組成物の調製をある時間内で終了させるように制御するためには、一般に化合物 1 モル当り、0.5 乃至 1、

10 000 モルの水を加えるのが好ましい。水の量がこの範囲より少ない時は、加水分解とそれに続く重縮合反応の進行が非常に遅くなり、金属表面処理が可能となるまでに数日を要することがある。一方、水の量がこの範囲より多すぎる場合は、生成組成物を金属表面に塗設しても密着不良をおこすほか、組成物の経時安定性が悪く、すぐゲル化してしまうことが多いため、塗布作業を安定して行ないにくくなる。

【0058】水は、加水分解のための反応物質として作用するほかに、本発明の処理液の溶媒としての役割をも併せ有することができる。一般式 (I) 及び (II) で表わされる化合物の加水分解速度が十分遅くて容易にゲル化しない条件下では、本発明の方法に従う液状組成物を水系媒質中で調製することができる。反応温度は室温～100℃程度が常用されるが、還流冷却器を付設することによって、溶媒の沸点よりも高い温度で反応させることもできる。反応温度は、加水分解及び重縮合反応に要する時間を決定する。常温で数日かかる反応であれば、80℃では数時間で終了するので、目的に応じて適当に設定する。必要に応じて使用される触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸などの酸、又はアンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキッドなどの塩基が使用できる。触媒の添加量は、一般に一般式 (I) 及び (II) で表わされる化合物 1 モル当り 0.01 モルないし 0.1 モル程度である。ただし、0.1 モル以上の方が好適な場合もある。触媒添加量は多くても 1 モルが適当

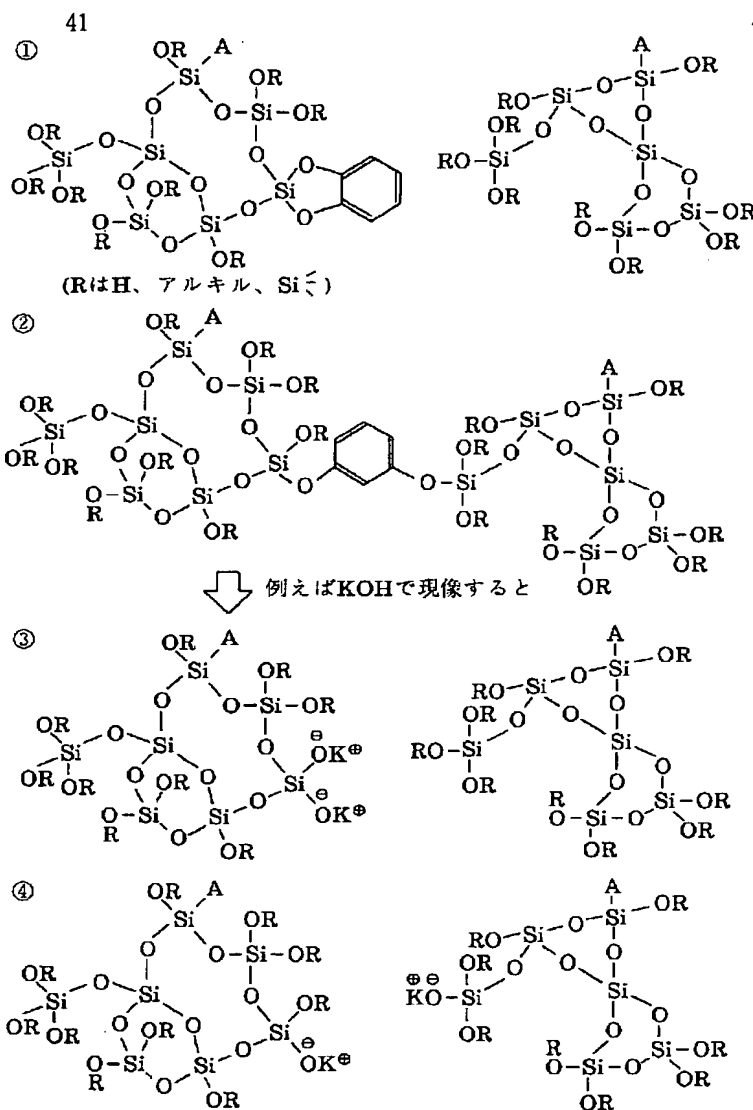
であり、添加しすぎて無駄になるのを避けることができる。

【0059】触媒の添加は、触媒そのものを単体で加える方法のほか、触媒溶液を加える方法によっても行なうことができる。例えば、塩酸をそのまま加える代わりに、塩酸の無水メタノール溶液を加えてもよい。また、テトラメチルアンモニウムヒドロキッドも、例えば水溶液やエタノール溶液として使用することができる。一般式 (I) 及び (II) で表わされる 1 種もしくはそれ以上の化合物、有機溶媒、水、及び場合により触媒からなる組成物を、適当な反応温度、反応時間、及び場合により適当な攪拌条件を選んで反応させると、加水分解とともに重縮合反応が起こり、金属-酸素-金属の結合を含む高分子又はコロイド状高分子が生成し、液状組成物の粘度が上昇し、ゾル化する。こうして得られたゾルを重合させてゲルとし、これを 400～1000℃に加熱するとガラスができるが、この方法はゾルゲル法としてよく知られている。ガラス生成反応を別の基板上で行なわせると、酸化物皮膜を塗設できることも公知である。

30 【0060】本発明に従う方法においては、1) 上記ゾルの中に存在している金属-酸素-金属結合からなる無機高分子を被処理金属表面と結合させて、該無機高分子に共有結合的に固定している有機反応性基を被処理金属表面上に植えつけ、2) フェノール化合物又は有機リン酸系化合物の一つの基又は複数の基が上記無機高分子の結合の酸素の位置に配位もしくは結合して、被処理金属表面に塗設する液体組成物の架橋および塗設後のゾルの架橋を阻害し、3) 更にこの化合物は現像時の非画像部からは溶出してなくなるためゾルゲルの架橋性のコントロールを可能とするものであり、金属表面にフェノール化合物又は有機リン酸系化合物を恒久的に設けることを目的とするものではない。この関係をシリコン及びフェノール化合物としてカテコールを例にとり模式的に表すと以下のようになると考えられる。

【0061】

【化 2 4】



【0062】本発明において用いられるゾル液もしくは液状組成物は、支持体表面に塗設後、風乾ないし加熱乾燥させると、金属-酸素-金属結合からなる無機高分子がゲル化すると同時に支持体表面と共有結合する。乾燥は溶媒、残留水及び場合により触媒を揮散させるために行なうものであるが、処理後の支持体の使用目的によっては工程を省くこともできる。本発明に従う液状組成物中の無機高分子部分と被処理金属表面との間の密着性を高めるため、積極的に温度をかけることもできる。この場合の乾燥工程は、溶媒、水等の揮散後も継続して実施し得る。乾燥及び場合により継続されるその後の加熱における最高温度は金属表面に植え付けられた官能基

(I) 式のA) が分解しない範囲にあることが好ましい。従って、使用できる乾燥温度条件は室温～200℃、好ましくは室温～150℃、更に好ましくは室温～120℃である。乾燥時間は一般に30秒～30分間、好ましくは45秒～10分間、更に好ましくは1分～3分間である。本発明において用いられる液状組成物(有

機シリコン化合物もしくはその溶液又はゾル液)の施工方法は、ハケ塗り、浸漬塗布、アトマイジング、スピンコーティング、ドクターブレード塗布等、各種のものも使用することができ、支持体表面の形状や必要とする処理膜厚等を勘案して決められる。支持体が金属板である場合、その金属表面を処理する時は、油状物などが付着していない清浄な面であることが好ましいが、油状物などの付着により著しく汚染されている場合を除き、そのままの状態を用いることができる。必要に応じて、機械的に凹凸をつけたものや、電解析出、電解エッチング等によって金属表面を粗面化してもよい。また、金属表面に自然酸化皮膜の生成したもの、又は陽極酸化、接触酸化等によって積極的に表面を酸化させたものも好適に使用し得る。地金金属とは別種の酸化皮膜を溶射、塗布、CVD法等によって表面に設けたものも勿論使用し得る。酸化物ばかりではなく、例えば表面シリケート処理、表面窒化処理等によって、金属表面とは別種の表面層が設けられたものも使用し得る。

【0063】支持体としては、印刷機にかけのに十分な強度を有するシート状のものが使用される。このような支持体としては、例えば、金属板、ポリエステルシート、ポリイミドシート、強化紙などを挙げることができる。高速かつ大部数印刷のための印刷版を得る目的では金属板を基板として用いるのが好ましく、中でもアルミニウム板を常法で脱脂したものを使用するのが好ましい。本発明において用いられるアルミニウム板は純アルミニウム又はアルミニウムを主成分とし微量の異原子を含むアルミニウム合金等の板状体である。この異原子には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金組成としては、10重量%以下の異原子含有率のものである。本発明に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは、製錬技術上製造が困難であるので、できるだけ異原子を含まないものがよい。また、上述した程度の異原子含有率のアルミニウム合金であれば、本発明に使用しうる素材といえることができる。このように本発明に使用されるアルミニウム板は、その組成が特に限定されるものではなく、従来公知、公用の素材のものを適宜利用することができる。好ましい素材としては、JIS A 1050、同1100、同1200、同3003、同3103、同3005が含まれる。本発明に用いられるアルミニウム板の厚さは、約0.1mm～0.5mm程度である。

【0064】アルミニウム板は、表面の圧延油を除去するための、例えば界面活性剤又はアルカリ性水溶液で処理する脱脂処理、砂目立処理、陽極酸化処理、及び親水化処理が所望により行われる。砂目立て処理方法には、機械的に表面を粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法がある。機械的に表面を粗面化する方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、パフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により電解を行って粗面化する方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組合せた方法も利用することができる。このようにして粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理される。

【0065】アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては多孔質酸化皮膜を形成しうるものであればいかなるものでも使用することができる。一般には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が用いられ、それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1～80重量%、液温が5～70℃、電流密度が5～60A/dm²、電圧が1～100V、電解時間が10秒～50分の範囲にあれば適当である。

これらの陽極酸化処理の内でも、特に英国特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法及び米国特許第4,211,619号明細書に記載されているような低濃度の硫酸中で陽極酸化する方法が好ましい。最も好ましくは5～20重量%の硫酸と3～15重量%のアルミニウムイオンを含有する、温度25～50℃の電解液中で電流密度5～20A/dm²の直流で溶極酸化する方法である。陽極酸化皮膜の量は0.1～10g/m²とすることができる。

【0066】親水化処理としては、アルカリ金属珪酸塩の水溶液による処理、有機ホスホン酸水溶液による処理が好ましい。アルカリ金属珪酸塩が1～30重量%、好ましくは2～15重量%であり、25℃のpHが10～13である水溶液に、例えば15～80℃で0.5～120秒浸漬する。本発明に用いられるアルカリ金属珪酸塩としては、珪酸钠、珪酸カリウム、珪酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属珪酸塩水溶液のpHを高くするために使用される水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩もしくは第IVB族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硫酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、蔞酸塩、酢酸塩、蔞酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第IVB族金属塩として、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、蔞酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げることができる。アルカリ土類金属塩もしくは、第IVB族金属塩は単独又は2以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は0.01～10重量%であり、更に好ましい範囲は0.05～5.0重量%である。

【0067】支持体上の付加反応性官能基の量は、結合させる付加反応性官能基の種類によって異なるが、100Å²当り一般に0.01～400個、好ましくは0.05～40個、更に好ましくは0.1～5個とすることが適当である。付加反応性官能基量が100Å²当り0.01個より少ないと十分な光接着強度が得られ難い。本発明に従うゾル液もしくは液状組成物を厚く塗り重ねることによって100Å²当りの付加反応性官能基量を実質的に幾らでも多くすることが可能であるが、最表面に顔を出す付加反応性官能基量は100Å²当り高々10個であるので、厚く塗り過ぎても無駄になる。付加反応性官能基量が多過で、PS版として使用した時の非画像部の親水性が不足しないためには、100Å²当りの付加反応性官能基の量は400個以内とするのが好ましい。

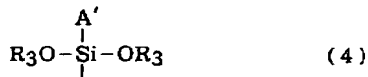
【0068】支持体表面に保持される付加反応性官能基

の量は、支持体処理後の表面を適当な方法、例えばケイ光X線分析法、赤外線吸収法等の方法で測定し、表面にあるSi原子量の定量、炭素-炭素の多重結合量の定量等を行なうことによって決定することができる。付加反応性官能基を結合した支持体（付加反応性支持体）を用いてPS版を構成する場合、一般式(II)の有機シリコン化合物のみを原料として調製したゾル液を用いて支持体の処理をただけでは印刷汚れを生じる場合がある。即ち、付加反応性官能基を結合した支持体上に、一般に光重合性の感光性組成物を塗布して感光層を設け、これに像様露光することにより、画像通りの界面光接着を起させた後、現像液で未露光部を取り去ると、支持体上には光のパターン通りの光重合密着膜が残る。そして、これにインクと水を塗ると、インクは光重合接着した像様露光部へ、水は未露光部へそれぞれ付着する。そこで、これを印刷版として使用すると、上記有機シリコン化合物を単独の原料として使用する場合、水が付着すべき未露光部に、過剰の有機官能基が存在しやすいため、水の他にインクも付着して、印刷物上に汚れとなつて観察されることがある。従つて、この印刷汚れを防ぐために、支持体表面上に付加反応性官能基(A')の他にOH基を多く固定して親水性を強くすることが好ましい。好ましくは、ゾル液の調製において、一般式(I)で表わされる有機シリコン化合物の他に、式

(5): $\text{Si}(\text{OR}_4)_4$ (式中、 $-\text{OR}_4$ は加水分解可能なアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリールオキシ基又は $-\text{OCCCH}_3$ 基である。)で表わされる有機シリコン化合物(5)を併用し、支持体表面に式(4):

【0069】

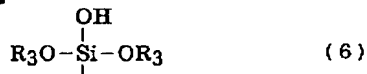
【化25】



【0070】で示される反応サイトを結合すると同時に、式(6):

【0071】

【化26】



【0072】で示される親水性サイトを結合することが好ましい。ここで、式中、 R_3 はアルキル基、水素原子、又は隣接する別のSi原子との結合を表わすが、 R_3 が水素原子であることが親水性の面からは最も好ましい。なお、 R_3 が水素原子以外のものときは、必要に応じて、表面をアルカリ溶液で洗うことによって、親水性を高めることができる。支持体表面への付加反応性官能基の結合には、有機シリコン化合物を加水分解するとともに重縮合させて得られた $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 結合

を含む無機高分子に付加反応性官能基が固定された形の有機無機複合体を用いることからなる上述の方法(以下、SG法と呼ぶ)が好適に利用できる。この有機無機複合体を支持体に塗布して乾燥させると、支持体が金属やその酸化物の場合、無機高分子部分が基板と密着し、付加反応性官能基はそのまま支持体表面上に残る。

【0073】SG法による付加反応性官能基の結合法に従えば、一般式(II)の有機シリコン化合物を、場合により式(5)の有機シリコン化合物と所望の混合比に混合し、液中で、必要により触媒の存在下で、付加反応性官能基 R_1 では反応を起さずに $-\text{OR}_2$ 及び $-\text{OR}_4$ で加水分解させるとともに重縮合反応を行なわせて、中心のSi原子が $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 結合でつながった無機高分子を含む液状組成物として、これを支持体表面に塗布し、場合により乾燥させることによって支持体上に付加反応性官能基を結合する。SG法を用いると、支持体表面上に結合固定される付加反応性官能基の分布が支持体表面の酸点や塩基点などの化学的な性質の分布に左右されることが少ない。また、出発原料として一般式

(II)の有機シリコン化合物の他に式(5)の有機シリコン化合物を併用する場合、上記式(4)で示される付加反応性官能基サイトと上記式(6)で示される親水性サイトとの相対比が一般式(II)の有機シリコン化合物及び式(5)の化合物の仕込み比でほぼ決めることができる。

【0074】SG法の場合、付加反応性官能基が保持された無機高分子組成物を予かじめ調液しておく必要がある。以下にその好ましい具体例を示す。一般式(II)及び(5)で表わされる有機シリコン化合物を加水分解とともに重縮合させてSG法に好適な組成物とするのに使用できる溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール等のアルコール類である。溶媒の使用量は、使用する有機シリコン化合物の総重量に基づいて、一般に0.2~500倍、好ましくは0.5~50倍、更に好ましくは1~3倍である。使用量が0.2倍より少ないと反応液が経時でゲル化しやすく不安定となり好ましくない。また、500倍より多いと、反応が数日を要するようになり好ましくない。有機シリコン化合物を加水分解するために加える水の量は、一般に有機シリコン化合物1モル当り0.5~1000モル、好ましくは1~100モル、更に好ましくは1.5~10モルである。水の量が有機シリコン化合物1モル当り、0.5モルより少ない時は、加水分解とそれに続く重縮合反応の進行が非常に遅くなり、安定な表面処理が可能となるまでに数日を要し好ましくない。一方、水の量が有機シリコン化合物1モル当り1000モルより多くなると、生成した組成物を金属表面に塗設した場合密着不良を起す他、組成物の経時安定性が悪く、すぐにゲル化してしまうことが多いため、塗布作業を安定して

行ないにくくなる。

【0075】SG法に好適な組成物を調液するための反応温度は室温～100℃程度が常用されるが、以下に述べる触媒の種類によっては室温以下あるいは100℃以上の温度を用いることもできる。溶媒の沸点よりも高い温度で反応させることも可能であり、必要に応じて反応器に還流冷却器を付設するのがよい。必要に応じて使用される触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、リンゴ酸、シュウ酸などの酸、又はアンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの塩基が使用できる。触媒の添加量は、一般式(II)の有機シリコン化合物及び場合により追加される式(5)の有機シリコン化合物の合計量を基準として、有機シリコン化合物1モル当たり0.001～1モル、好ましくは0.002～0.7モル、更に好ましくは0.003～0.4モルである。触媒添加量を1モルより多くしても、その添加効果に比べて経済的に特に利益があるわけではない。

【0076】酢酸、リンゴ酸等の弱酸を触媒として使用する時は、反応温度を40℃～100℃の範囲とするのが有利であるが、硫酸、硝酸等の強酸を触媒として使用する時は10℃～60℃の範囲がよい。リン酸を触媒として用いる場合は10℃～90℃で反応を行なわせることができる。SG法に用いる組成物の調液工程、及びこれを基板に塗布し乾燥する工程で、多くの場合熱が加えられるが、揮発性の酸を触媒として使用すると、周囲の装置に揮発して付着し、これを腐食させる場合がある。主として鉄を素材として用いる工程で本方法を使用する場合は、不揮発性の硫酸及び／又はリン酸を触媒として用いるのが好ましい。以上述べたように、一般式(II)及び(5)で表わされる有機シリコン化合物と、有機溶媒、水、及び場合により触媒からなる組成物を、適当な反応温度、反応時間、及び場合により適当な攪拌条件を選んで反応させると、加水分解とともに重縮合反応が起りSi-O-Si結合を含む高分子又はコロイド状高分子が生成し、液状組成物の粘度が上昇し、ゾル化する。一般式(II)及び(5)で表わされる有機シリコン化合物を両方使用してゾル液を調製する場合、両方の有機シリコン化合物を反応の最初から反応容器内に装荷してもよく、あるいは一方のみで加水分解と重縮合反応をある程度進めた後に他方の有機シリコン化合物を加え、反応を終了させてもよい。SG法で用いる上記ゾル液は、室温で放置すると重縮合反応が引き続き進行し、ゲル化することがある。従って、一度上記の方法で調液したゾル液を、支持体塗布時の希釈に使用する予定の溶媒で予じめ希釈して、ゾル液のゲル化を防止ないし遅延させることができる。

【0077】支持体上に目的量の有機シリコン化合物もしくは付加反応性官能基を結合するために、また支持体上での有機シリコン化合物もしくは付加反応性官能

基の分布ムラが無いようにするために、これらの処理液を支持体に塗布する前に溶媒を加えて濃度調整を行なうことが好ましい。この目的に使用する溶媒としてはアルコール類、殊にメタノールが好適であるが、他の溶剤、有機化合物、無機添加剤、界面活性剤などを加えることもできる。他の溶剤の例としては、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、アセチルアセトン、エチレングリコール等を挙げることができる。添加することのできる有機化合物の例としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ブチラール樹脂、ウレタン樹脂、ノボラック樹脂、ピロガロールアセトン樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。無機添加剤の例としては、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナなどを挙げることができる。エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等の高沸点溶剤は、支持体に塗布する濃度により希釈された液の安定性を高め、支持体に結合された付加反応性官能基の反応再現性を保証する働きがある。ノボラック樹脂、ピロガロールアセトン樹脂等の有機化合物も同様の効果を有するが、得られる支持体の表面の親水性を低下させる副作用があり、添加量を細かく調整する必要がある。

【0078】以上述べた方法により、ラジカルによって付加反応を起し得る官能基を支持体上に共有結合により結合できるので、この上に400～1000nmの光に対して感度を有する高感度光重合性感光層を塗設することによって、感光層／支持体密着力の優れたレーザ光感光性的高感度PS版を構成することができる。即ち、細くビームを絞ったレーザ光をその版面上に走査させ、レーザ光の当たった部分にラジカルを発生させ、そのラジカルによって感光層を重合させるとともに感光層と、支持体表面上に結合された付加反応性官能基との界面でも付加反応を起させ、文字原稿、画像原稿などの原稿通りの重合パターンを直接版面上に形成させ、残りの部分をアルカリ水溶液もしくは有機アルカリ溶液もしくは場合により水で溶出除去することによって印刷版を得ることができる。

【0079】(A) 光重合性組成物

本発明に従い、付加反応性官能基を結合した支持体の上に塗布される可視光に対して感度を有する高感度光重合性組成物としては、例えば下記に示す(i)～(iv)からなる組成物が好ましいが、400～1000nmの光に対して感光する高感度な光重合性感光性組成物であれば本発明の範囲はそれに限定されるものではない。

(i) 付加重合性不飽和結合を有する重合可能な化合物、(ii) 線状有機高分子重合体、(iii) 光開始剤、及

び(iv) 400~1000nm、好ましくは400~750nmの放射線を吸収することができ、かつ前記光開始剤(iii)を分光増感する増感剤。レーザ光露光可能な光重合性組成物は必要に応じて更に下記(i)、(ロ)及び(ハ)からなる群から選ばれた化合物(v)を含有することができる。

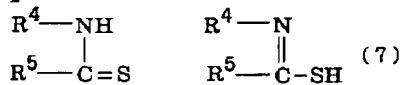
【0080】(イ) $R^1 R^2 N-$ を有する化合物

R^1 及び R^2 は水素原子、炭素数1~18のアルキル基もしくは置換基として、 $-OR^3$ 、 $-CO-R^3$ 、 $-CO-C_6H_4(B)_n$ 、 $-COOR^3$ 、 $-NH-CO-R^3$ 、 $-NH-CO-C_6H_4(B)_n$ 、 $-(CH_2CH_2O)_m-R^3$ 、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)を有する炭素数1~18の置換アルキル基を表わす。但し、 R^3 は水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を表わし、Bは、ジアルキルアミノ基、水酸基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基を表わす。 n は0~4の整数、 m は1~20の整数を表わす。

(ロ) 下記一般式(5)で示されるチオ化合物

【0081】

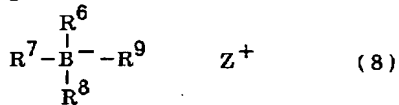
【化27】



【0082】(ハ) 下記一般式(6)で表される化合物

【0083】

【化28】



【0084】式中、 R^4 はアルキル基又は置換アルキル基、アリール基又は置換アリール基を示し、 R^5 は水素原子又はアルキル基又は置換アルキル基を示す。また、 R^4 と R^5 は、互いに結合して酸素、硫黄及び窒素原子から選ばれたヘテロ原子を含んでもよい5員ないし7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のアリール基、置換又は非置換のアルケニル基、置換又は非置換のアルキニル基、もしくは置換又は非置換の複素環基を示し、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 はその2個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 のうち、少なくとも1つはアルキル基である。 Z^+ はアルカリ金属カチオン又は第4級アンモニウムカチオンを示す。

【0085】以下、本発明において使用することができる光重合性組成物の各成分について詳しく説明する。付加重合性不飽和結合を有する重合可能な化合物(成分

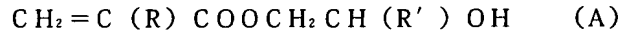
(i))は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。例

えばモノマー、プレポリマー、即ち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物、並びにそれらの共重合体などの化学的形態を持つものである。モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等が挙げられる。

【0086】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス[p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタン、ビス[p-(アクリロキシエトキシ)フェニル]ジメチルメタン等が挙げられる。イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビト

ールテトラメタクリレート等が挙げられる。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等が挙げられる。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等が挙げられる。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。

【0087】更に、前述のエステルモノマーの混合物を挙げることができる。また、脂肪族多価アミン化合物と*



(ただし、R及びR'はHあるいはCH₃を示す。)

また、特開昭51-37193号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。なお、これらの使用量は、全成分に対して一般に5~50重量%

(以下、単に「%」と略称する)、好ましくは10~40%である。

【0088】本発明において使用することができる線状有機高分子重合体(成分(ii))としては、付加重合性不飽和結合含有化合物(成分(i))と相溶性の線状有機高分子重合体である限りどのようなものを使用してもよい。好ましくは、イオウラジカルにより容易に水素を引き抜かれる基を有する線状有機高分子重合体を選択され、好ましくは、水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とする水あるいは弱アルカリ水可溶性又は膨潤性である線状有機高分子重合体を選択される。線状有機高分子重合体は、該組成物の皮膜形成剤として機能し、使用する現像剤、即ち水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤の現像剤の種類に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているもの、即ち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重

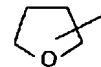
*不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等が挙げられる。その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記の一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加した1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体などがある。また側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体も挙げられる。この他に水酸基を有する付加重合体に環状無水物を付加させたものなども有用である。特にこれらの中で〔ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体及び〔アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体が好適である。この他に水溶性線状有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサ이드等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。線状有機高分子重合体(成分(ii))は、その主鎖もしくは側鎖に、好ましくはイオウラジカルにより容易に水素を引き抜かれる基、好ましくは、メチルラジカルにより水素を引き抜いた場合にトルエンのメチル基よりも容易に引き抜くことができる基、更に好ましくは、R¹⁰ R¹¹ C=CH-CHR¹² -、-CHR¹³

Ar₁、

【0089】

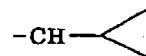
【化29】



【0090】-C₆H₄CHAr₂Ar₃又は

【0091】

【化30】



【0092】を有するものである。式中、R¹⁰、R¹¹、R¹²及びR¹³は水素原子、アルキル基、アルケニル基又は置換されていてもよいアリール基、Ar₁、Ar₂及びAr₃は置換されていてもよいアリール基を示す。これ

らの線状有機高分子重合体は全組成物中に任意な量で混和させることができる。しかし、溶剤重量を除いた全組成物の重量を基準として90%を越える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。従って、線状有機高分子重合体の量は、一般に20~90%、好ましくは30~80%である。また光重合可能なエチレン性不飽和化合物(成分(i))と線状有機高分子重合体(成分(ii))は、重量比で一般に1/9~7/3、好ましくは3/7~5/5である。

【0093】本発明において使用することができる光開始剤(成分(iii))としては、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインエーテル、ミヒラーケトン、アントラキノン、アクリジン、フェナジン、ベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、トリハロメチルトリアジン化合物、ケトオキシムエステルなど、また、米国特許第2,850,445号明細書に記載の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシンなど、あるいは、染料と開始剤との組合せによる系、例えば、染料とアミンの複合開始系(特公昭44-20189号公報など)、ヘキサアリアルビイミダゾールとラジカル発生剤及び染料の系(特公昭45-37377号公報など)、ヘキサアリアルビイミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系(特公昭47-2528号、特開昭54-155292号公報など)、染料と有機過酸化物の系(特公昭62-1641号、特開昭59-1504号、特開昭59-140203号、特開昭59-189340号公報、米国特許第4,766,055号明細書、特開昭62-174203号公報など)、染料と活性ハロゲン化合物の系(特開昭54-15102号、特開昭58-15503号、特開昭63-178105号、特開昭63-258903号、特開平2-63054号公報など)、染料とボレート化合物の系(特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開昭64-13140号、特開昭64-13141号、特開昭64-13142号、特開昭64-13143号、特開昭64-13144号、特開昭64-17048号、特開昭64-72150号、特開平1-229003号、特開平1-298348号、特開平1-138204号、特開平2-179643号、特開平2-244050号公報など)などが挙げられる。

【0094】上記ヘキサアリアルビイミダゾールとしては、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-

テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス(o-トリフルオロメチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。ケトオキシムエステルとしては、3-ベンゾイロキシミノブタン-2-オン、3-アセトキシミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシミノブタン-2-オン、2-アセトキシミノペンタン-3-オン、2-アセトキシミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-p-トルエンシルホニルオキシミノブタン-2-オン、2-エトキシカルボニルオキシミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

【0095】本発明において使用することができる好ましい増感剤(成分(iv))としては次のようなものが挙げられる。例えば、シアニン色素、メロシアニン色素、(ケト)クマリン色素、(チオ)キサンテン色素、アクリジン色素、チアゾール色素、チアジン色素、オキサジン色素、アジン色素、アミノケトン色素、スクアリリウム色素、ピリジニウム色素、(チア)ピリリウム色素、ポルフィリン色素、トリアリアルメタン色素、(ポリ)メチン色素、アミノスチリル化合物及び芳香族多環式炭化水素である。このうち、好ましい増感剤は、シアニン色素、メロシアニン色素、(ケト)クマリン色素、(チオ)キサンテン色素、(ポリ)メチン色素、アミノスチリル化合物である。

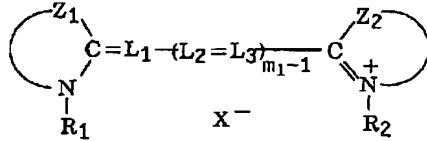
【0096】シアニン色素の例としては、特開昭64-13140号公報に記載のものが挙げられる。メロシアニン色素としては、特開昭59-89303号、特開平2-244050号、特開平2-179643号各公報記載のものが挙げられる。(ケト)クマリン色素の例としては、Polymer. Eng. Sci. 23, 1022 (1983)、特開昭63-178105号公報に記載のものが挙げられる。(チオ)キサンテン色素の例としては、特開昭64-13140号、特開平1-126302号公報に記載のものが挙げられる。(ポリ)メチン色素の例としては、特願平3-152062号、同3-232037号、同3-264494号明細書に記載のものが挙げられる。アミノスチリル化合物の例としては、特開昭55-50001号、特開平2-69号、特開平2-63053号、特開平2-229802号公報に記載のものが挙げられる。400nm~1000nmの光を吸収しかつ光開始剤を分光増感し得る上記の化合物(iv)は、単独もしくは組み合わせて、本発明の光重合性感光性組成物の中で好適に使用し得るが、より好ましくは400nm~750nmの範囲の光を吸収しかつ光開始剤を分光増感し得る以下の化合物を使用する。シアニン色素としては次の一

55

般式に従うものが特に有用である。

【0097】

【化31】



【0098】式中、Z₁及びZ₂はシアニン色素に通常用いられるヘテロ環核、特にチアゾール核、チアゾリン核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、オキサゾール核、オキサゾリン核、ベンゾオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、テトラゾール核、ピリジン核、キノリン核、イミダゾリン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、ナフトイミダゾール核、セレナゾリン核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、ナフトセレナゾール核又はインドレニン核などを完成するに必要な原子群を表わす。これらの核は、メチル基などの低級アルキル基、ハロゲン原子、フェニル基、ヒドロキシル基、炭素数1～4のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルファモイル基、アルキルカルバモイル基、アセチル基、アセトキシ基、シアノ基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ニトロ基などによって置換されていてもよい。L₁、L₂及びL₃はメチン基、置換メチン基を表わす。置換メチン基としては、メチル基、エチル基等の低級アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、フェネチル基等のアラルキル基等によって置換されたメチン基などがある。

【0099】L₁とR₁、L₃とR₂及びm=3の時はL₂とL₂でアルキレン架橋し、5又は6員環を形成してよい。R₁とR₂は低級アルキル基、(好ましくは炭素数が1～8のアルキル基)、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素数が1～4のアルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基等の置換を有するアルキル基(好ましくはアルキレン部分がC₁～C₃である)、例えば、β-スルホエチル、γ-スルホプロピル、γ-スルホブチル、δ-スルホブチル、2-[(3-スルホプロポキシ)エトキシ]エチル、2-ヒドロキシルホプロピル、2-クロロスルホプロピル、2-メトキシエチル、2-ヒドロキシエチル、カルボキシメチル、2-カルボキシエチル、2, 2, 3, 3'-テトラフルオロプロピル、3, 3, 3'-トリフルオロエチル; アリル基やその他の通常シアニン色素のN-置換基に用いられている置換アルキル基を表わす。m₁は1、2又は3を表わす。X⁻はハロゲンイオンを表わす。

【0100】殊に好適なシアニン色素は次のものである。

【0101】

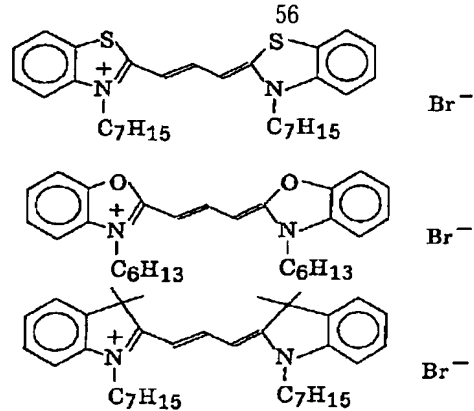
【化32】

10

20

30

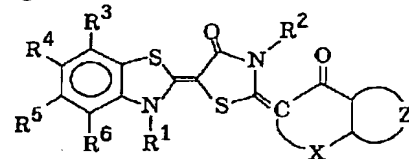
40



【0102】メロシアニン色素としては次の一般式に従うものが特に有用である。

【0103】

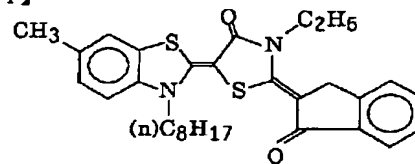
【化33】



【0104】式中、R¹及びR²は各々独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基を表す。R³、R⁴、R⁵及びR⁶は各々独立してR¹及びR²に挙げた基、もしくは、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基又は置換アミノ基を表す。Xは5～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Zは置換又は無置換芳香環もしくは置換又は無置換ヘテロ芳香環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。この中で特に好適なメロシアニン色素は次のものである。

【0105】

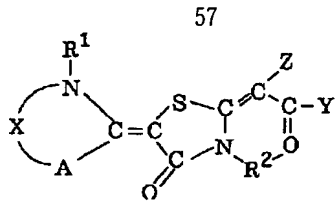
【化34】



【0106】また、次の一般式に従うメロシアニン色素も特に有用である。

【0107】

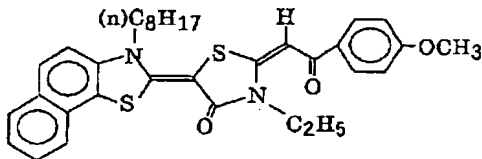
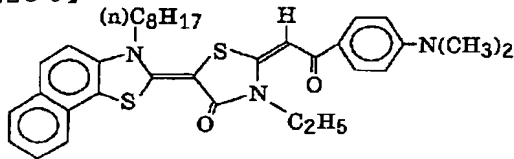
【化35】



【0108】式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、置換アリール基又はアラルキル基を表わす。Aは酸素原子、イオウ原子、セレン原子、テルル原子、アルキルないしはアリール置換された窒素原子、又はジアルキル置換された炭素原子を表わす。Xは含窒素ヘテロ5員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。Yは置換フェニル基、無置換ないしは置換された多核芳香環、又は無置換ないしは置換されたヘテロ芳香環を表わす。Zは水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アミノ基、アシル基、又はアルコキシカルボニル基を表わし、Yと互いに結合して環を形成してもよい。この中で特に好適なメロシアン色素は次のものである。

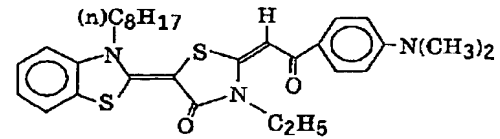
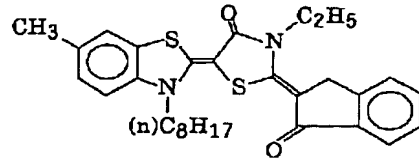
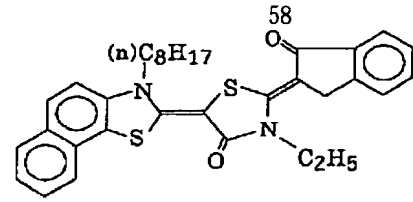
【0109】

【化36】



【0110】

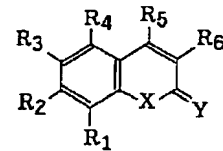
【化37】



【0111】(ケト) クマリン色素としては次の一般式に従うものが特に有用である。

【0112】

【化38】



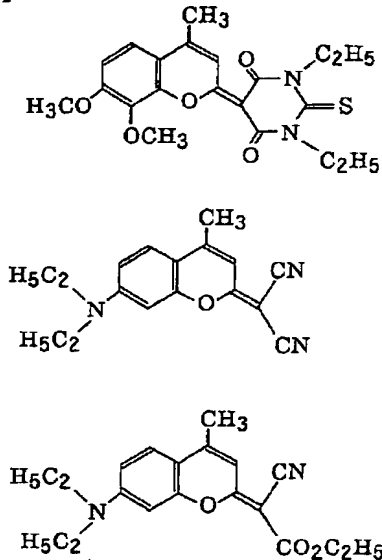
【0113】式中、 $R_1 \sim R_6$ は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基を表す。また $R_1 \sim R_6$ はそれが結合できる炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成していても良い。 R_5 は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、ヘテロ芳香族基、置換ヘテロ芳香族基、シアノ基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、カルボキシ基、アルケニル基、置換アルケニル基を表す。 R_6 は、 R_7 又は $Z-R_7$ であり、 R_7 は上記 R_5 の範囲のものから選択される。 Z はカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、又はアリーレンジカルボニル基を表す。 R_5 及び R_6 は共に非金属原子から成る環を形成しても良い。 X は O、S、NH、又は置換基を有する窒素原子を表す。 Y は、酸素原子、又は $=C G_1 G_2$ であり、 G_1 及び G_2 は同一でも異なっても良く、水素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、置換アリールオキシカルボニル基、アシル基、置換アシル基、アリールカルボニル基、置換アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、フルオロスルホニル基を表す。但し、 G_1 及び G_2 はそれが形成でき

59

る炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成していても良い。この中で特に好適な(ケト)クマリン色素は次のものである。

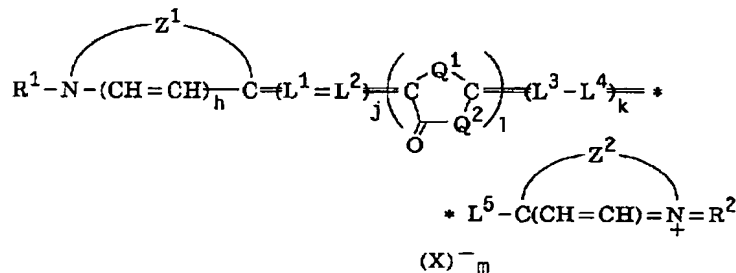
【0114】

【化39】



【0115】キサントン色素としては次の一般式に従うものが特に有用である。

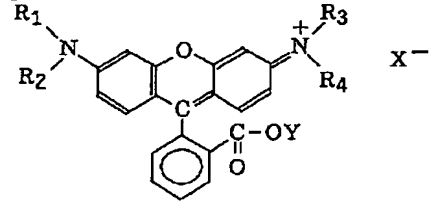
【0116】



【0121】式中、 Z^1 及び Z^2 は各々シアニン色素で通常用いられる5員環又は6員環の含窒素複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 R^1 及び R^2 は各々アルキル基を表わす。 Q^1 と Q^2 は組み合わせることにより、4-チアゾリジノン環、5-チアゾリジノン環、4-イミダゾリジノン環、4-オキサゾリジノン環、5-オキサゾリジノン環、5-イミダゾリジノン環又は4-ジチオラノン環を形成するのに必要な原子群を表わす。 L^1 、

10

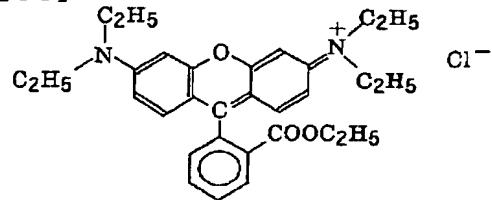
* 【化40】



【0117】式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々独立に水素原子、炭素数1~6のアルキル基又はアリール基を表わし、 X はハロゲンイオンを表わし、 Y はアルキル基、アリール基、水素原子又はアルカリ金属を表す。この中で特に好適なキサントン色素は次のものである。

【0118】

【化41】



20

【0119】(ポリ)メチン色素としては次の一般式に従うものが特に有用である。

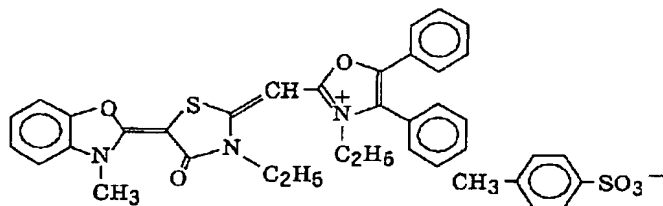
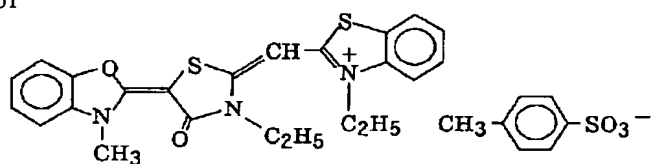
【0120】

【化42】

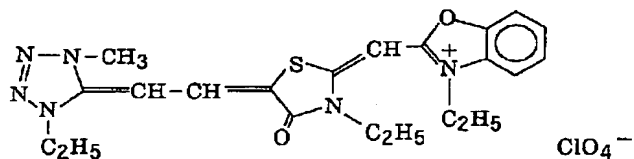
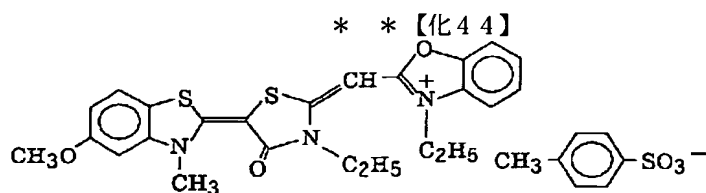
L^2 、 L^3 、 L^4 及び L^5 はそれぞれメチン基を表わす。 m は1又は2を表わす。 i 及び h は各々0又は1を表わす。 l は1又は2を表わす。 j 及び k は各々0、1、2又は3を表わす。 X^- は、対アニオンを表わす。この中で特に好適な(ポリ)メチン色素は次のものである。

【0122】

【化43】



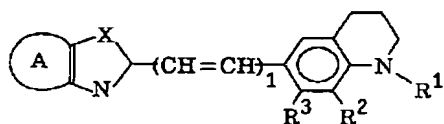
【0123】



【0124】アミノスチリル化合物としては次の一般式に従うものが特に有用である。

【0125】

【化45】

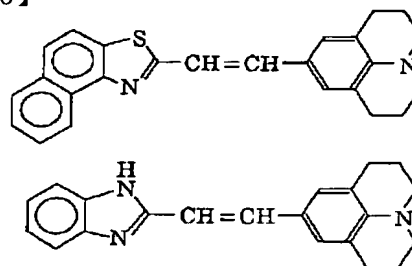


【0126】式中、環Aはベンゼン環又はナフタリン環を表わし、これらは置換基を有してもよい。Xは二価原子又は二価基を示す。R¹はアルキル基を表わし、R²及びR³は水素、アルキル基、アルコキシ基又はアルキルチオ基を表わし、R¹とR²は相互に結合していてもよい。1は0、1又は2を表わす。この中で特に好適なアミノスチリル化合物は次のものである。

30

【0127】

【化46】



【0128】本発明において使用することができる成分(v)の(i)群に属するものとしては、各種アミン類が挙げられ、具体例としては次のようなものである。

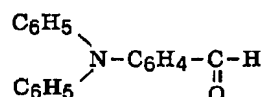
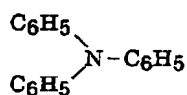
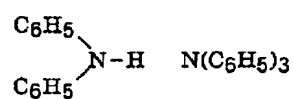
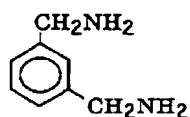
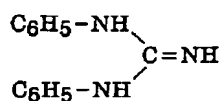
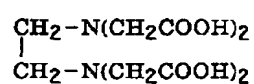
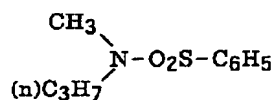
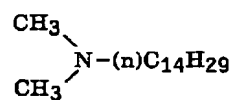
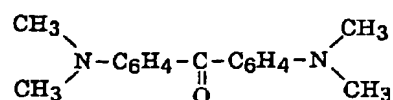
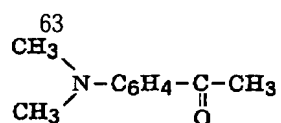
【0129】

【化47】

40

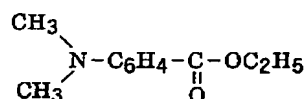
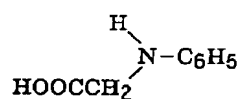
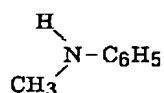
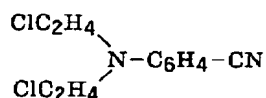
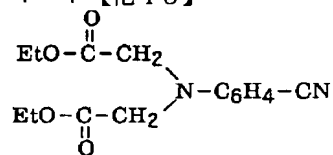
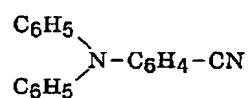
(33)

64



【0130】

* * 【化48】

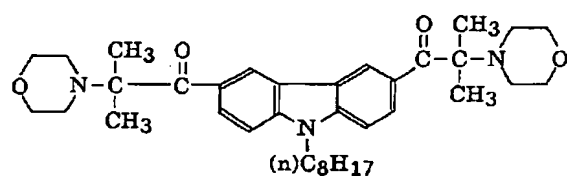
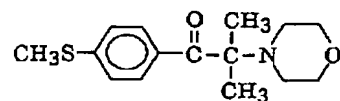


【0131】

* * 【化49】

【0132】
【化50】

40



示されるチオ化合物の具体例としては、下表に示すよう
 な R^4 及び R^5 を有する化合物が挙げられる。但し、化
 合物15～46は R^4 および R^5 が形成された基を示す。 *

*【0134】

【表1】

* 表 1

化合物No.	R^4	R^5
1	-H	-H
2	-H	-CH ₃
3	-CH ₃	-H
4	-CH ₃	-CH ₃
5	-C ₆ H ₅	-C ₂ H ₅
6	-C ₆ H ₅	-C ₄ H ₉
7	-C ₆ H ₄ Cl	-CH ₃
8	-C ₆ H ₄ Cl	-C ₄ H ₉
9	-C ₆ H ₄ -CH ₃	-C ₄ H ₉
10	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-CH ₃
11	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₂ H ₅
12	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-CH ₃
13	-C ₆ H ₄ -OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅
14	-C ₆ H ₄ -OCH ₃	-C ₄ H ₉
15	-(CH ₂) ₃ -	
16	-(CH ₂) ₂ -S-	
17	-CH(CH ₃)-CH ₂ -S-	
18	-CH ₂ -CH(CH ₃)-S-	
19	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -S-	
20	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -S-	
21	-(CH ₂) ₂ -O-	
22	-CH(CH ₃)-CH ₂ -O-	
23	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -O-	
24	-CH=CH-N(CH ₃)-	
25	-(CH ₂) ₃ -S-	
26	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)-S-	
27	-(CH ₂) ₃ -O-	
28	-(CH ₂) ₅ -	
29	-C ₆ H ₄ -O-	
30	-N=C(SCH ₂)-S-	
31	-C ₆ H ₄ -NH-	
32	-C ₆ H ₄ -NC ₂ H ₅ -	

【0135】

【表2】

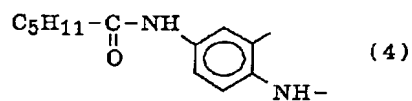
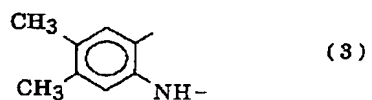
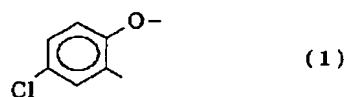
表 1(続き1)

化合物No.	R ⁴	R ⁵
33	(1)	
34	(2)	
35	(3)	
36	(4)	
37	(5)	
38	(6)	
39	(7)	
40	(8)	
41	(9)	
42	(10)	
43	(11)	
44	(12)	
45	(13)	
46	(14)	

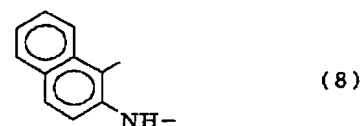
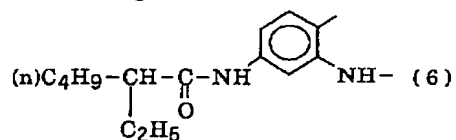
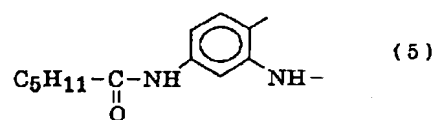
【0136】上記表1のR⁴及びR⁵の式は、以上の通りである。

【0137】

【化51】



20



30

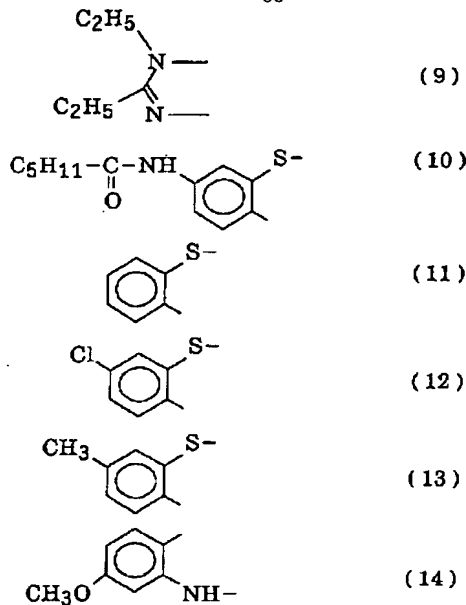
【0139】

【化53】

【0138】

【化52】

69



【0140】成分(v)の(h)群に属する化合物の具体例としては、特開平2-179643号公報に記載のものが挙げられる。本発明において使用することができる光開始剤(成分(iii))の含有濃度は通常わずかなものである。また、不適当に多い場合には有効光線の遮断等好ましくない結果を生じる。本発明における光開始剤の量は、重合可能な化合物(成分(i))と線状有機高分子重合体(成分(ii))との合計に対して一般に0.01~60%、好ましくは、1~30%である。光開始剤(成分(iii))と増感剤(成分(iv))の割合は、増感剤(成分(iv))1重量部に対して、一般に光開始剤(成分(iii))を0.05~30重量部、好ましくは0.1~10重量部、更に好ましくは0.2~5重量部である。成分(v)を加える場合、添加量は、光開始剤(成分(iii))1重量部に対して一般に0.05~50重量部、好ましくは0.1~30重量部、更に好ましくは0.2~10重量部である。

【0141】本発明で使用する光重合性感光性組成物には、以上の基本成分の他に、感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能な化合物(成分(i))の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩などが挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して一般に0.001~10%、好ましくは0.01~5%である。必要に応じて、酸素による重合

70

阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物重量に対して、一般に0.1~約20%、好ましくは0.5~10%である。更に、感光層の着色を目的として染料もしくは顔料を添加してもよい。染料及び顔料の添加量は全組成物の重量に対して一般に0.1~10%、好ましくは0.5~5%である。加えて、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他の公知の添加剤を加えてもよい。

【0142】本発明の光重合性組成物を支持体上に塗布する際には種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、一般に2~50%、好ましくは5~30%である。その被覆量は乾燥後の重量で0.1~10g/m²である、好ましくは0.5~5g/m²である。

【0143】(B)コンベンショナルポジ感光層

また、表面処理層を設け、かつ親水性表面を有するアルミニウム板上に、公知の感光性組成物よりなる感光層を設けて、感光性平版印刷版を得ることもできる。感光性組成物としては、o-キノンジアジド化合物を主成分とするポジ型、ジアゾニウム塩、アルカリ可溶性ジアゾニウム塩、不飽和二重結合含有モノマーを主成分とする光重合性化合物および桂皮酸やジメチルマレイミド基を含む光架橋性化合物などを感光物とするネガ型のものが用いられる。

【0144】このうちポジ型の感光性組成物として用いられるo-ナフトキノンジアジド化合物としては、特公昭43-28403号公報に記載されている1,2-ジ

アゾナフトキノンスルホン酸とピロガロール・アセトン樹脂とのエステルが好ましい。その他の好適なオルトキノンジアジド化合物としては例えば、米国特許第3, 046, 120号および同第3, 188, 210号明細書に記載されている1, 2-ジアゾナフトキノン-5-スルホン酸とフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルがあり、特開平2-96163号公報、特開平2-96165号公報および特開平2-96761号公報に記載されている1, 2-ジアゾナフトキノン-4-スルホン酸とフェノールホルムアルデヒド樹脂とのエステルがある。その他の有用な α -ナフトキノンジアジド化合物としては、数多くの特許等で公知のものが挙げられる。例えば、特開昭47-5303号、同48-63802号、同48-63803号、同48-96575号、同49-38701号、同48-13854号、特公昭37-18015号、同41-11222号、同45-9610号、同49-17481号公報、米国特許第2, 797, 213号、同第3, 454, 400号、同第3, 544, 323号、同第3, 573, 917号、同第3, 674, 495号、同第3, 785, 825号、英国特許第1, 227, 602号、同第1, 251, 345号、同第1, 267, 005号、同第1, 329, 888号、同第1, 330, 932号、ドイツ特許第854, 890号などの各明細書に記載されているものを挙げるができる。

【0145】本発明において特に好ましい、 α -ナフトキノンジアジド化合物は、分子量1, 000以下のポリヒドロキシ化合物と1, 2-ジアゾナフトキノンスルホン酸との反応により得られる化合物である。このような化合物の具体例は、特開昭51-139402号、同58-150948号、同58-203434号、同59-165053号、同60-121445号、同60-134235号、同60-163043号、同61-118744号、同62-10645号、同62-10646号、同62-153950号、同62-178562号、同64-76047号、米国特許第3, 102, 809号、同第3, 126, 281号、同第3, 130, 047号、同第3, 148, 983号、同第3, 184, 310号、同第3, 188, 210号、同第4, 639, 406号などの各公報または明細書に記載されているものを挙げるができる。

【0146】これらの α -ナフトキノンジアジド化合物を合成する際は、ポリヒドロキシ化合物のヒドロキシル基に対して1, 2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドを0.2~1.2当量反応させることが好ましく、0.3~1.0当量反応させることが更に好ましい。

1, 2-ジアゾナフトキノンスルホン酸クロリドとしては、1, 2-ジアゾナフトキノン-5-スルホン酸クロリドまたは、1, 2-ジアゾナフトキノン-4-スルホン酸クロリドを用いることができる。また、得られる α -

-ナフトキノンジアジド化合物は、1, 2-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル基の位置および導入量の種々異なるものの混合物となるがヒドロキシル基の全てが1, 2-ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル化された化合物が、この混合物中に占める割合（完全にエステル化された化合物の含有率）は5モル%以上であることが好ましく、更に好ましくは20~99モル%である。本発明の感光性組成物中に占めるこれらのポジ型に作用する感光性化合物（上記のような組合せを含む）の量は10~50重量%が適当であり、より好ましくは15~40重量%である。

【0147】 α -キノンジアジド化合物は単独でも感光層を構成することができるが、アルカリ水に可溶な樹脂を結合剤（バインダー）として併用することが好ましい。この様なアルカリ水に可溶な樹脂としては、ノボラック型の樹脂があり、例えばフェノールホルムアルデヒド樹脂、 o -、 m -および p -クレゾールホルムアルデヒド樹脂、 m/p -混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール（ o -、 m -、 p -、 m/p -および o/m -混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。また、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、特開昭51-34711号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂も用いることができる。その他の好適なバインダーとして、バックコート層に添加する高分子化合物を形成するモノマーの例として挙げた前記（1）~（12）に示すモノマー、及び（13）アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸をその構成単位とする通常1万~20万の分子量を持つ共重合体を挙げることができる。

【0148】更に、上記モノマーと共重合し得るモノマーを共重合させてもよい。また、上記モノマーの共重合によって得られる共重合体を例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどによって修飾したのも含まれるがこれらに限られるものではない。上記共重合体には、（13）に掲げたアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸を含有することが好ましく、その共重合体の好ましい酸価は0~10meq/g、より好ましくは0.2~5.0meq/gである。上記共重合体の好ましい分子量は1万~10万である。また、上記共重合体には必要に応じて、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂およびエポキシ樹脂を添加してもよい。このようなアルカリ可溶性の高分子化合物は1種類あるいは2種類以上組み合わせることができ、全感光性組成物の80重量%以下の添加量で用いられる。更に、米国特許第4, 123, 279号明細書に記載されているように、 t -ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、 o -チルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような炭素数3

～8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物を併用することは画像の感脂性を向上させる上で好ましい。

【0149】本発明における感光性組成物中には、感度を高めるために環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を添加することが好ましい。環状酸無水物としては米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エントオキシ- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸などが使用できる。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。更に、有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、1,4-シクロヘキセン-2,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物類、フェノール類および有機酸類の感光性組成物中に占める割合は、0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

【0150】また、本発明における感光性組成物中には、現像条件に対する処理の安定性（いわゆる現像ラチチュード）を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平2-96760号、同4-68355号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルなどが挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル

-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンK、第一工業（株）製）およびアルキルイミダゾリン系（例えば、商品名レボン15、三洋化成（株）製）などが挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の感光性組成物中に占める割合は、0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

【0151】本発明における感光性組成物中には、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができる。焼き出し剤としては、露光によって酸を放出する化合物（光酸放出剤）と塩を形成し得る有機染料の組合せを代表として挙げるができる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているオ-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲン塩と塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号および同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せを挙げることができる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。画像の着色剤としては前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料も含めて、好適な染料として油性染料と塩基性染料を挙げることができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上、オリエント化学工業（株）製）、ビクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）などを挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報に記載されている染料は特に好ましい。

【0152】本発明における感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体のアルミニウム板上に塗布される。ここで使用される溶媒としては、特開昭62-251739号公報に記載されているような有機溶剤が単独あるいは混合して用いられる。本発明の感光性組成物は、2～50重量%の固形分濃度で溶解、分散され、支持体上に塗布・乾燥される。支持体上に塗設される感光性組成物の層（感光層）の塗布量は用途により異なるが、一般的には、乾燥後の重量にして0.3～4.0g/m²が好ましい。塗布量が小さくなるにつれて画像を得るための露光量は小さくて済むが、膜強度は低

下する。塗布量が大きくなるにつれ、露光量を必要とするが感光膜は強くなり、例えば、印刷版として用いた場合、印刷可能枚数の高い（高耐刷の）印刷版が得られる。本発明における感光性組成物中には、塗布面質を向上するための界面活性剤、例えば、特開昭 62-170950 号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光性組成物の 0.001~1.0 重量%であり、更に好ましくは 0.005~0.5 重量%である。

【0153】(C) コンベンショナルネガ感光層

次に、本発明の表面処理層が適用されるネガ型の PS 版の感光性組成物としては、感光性ジアゾ化合物を含む感光層、光重合性感光層、光架橋性感光層などを有するものが挙げられるが、このうち感光性ジアゾ化合物からなる光硬化性感光性複写材料について例を挙げて詳しく説明する。本発明の PS 版に用いられる感光性ジアゾ化合物としては、芳香族ジアゾニウム塩と反応性カルボニル基含有有機縮合剤、特にホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類またはアセタール類とを酸性媒体中で縮合したジアゾ樹脂が好適に用いられる。その最も代表的なものに p-ジアゾフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物がある。これらのジアゾ樹脂の合成法は、例えば、米国特許第 2,679,498 号、同第 3,050,502 号、同第 3,311,605 号および同第 3,277,074 号の明細書に記載されている。更に、感光性シアゾ化合物としては、特公昭 49-48001 号公報記載の芳香族ジアゾニウム塩とジアゾニウム基を含まない置換芳香族化合物との共縮合ジアゾ化合物が好適に用いられ、中でもカルボキシル基や水酸基のようなアルカリ可溶基で置換された芳香族化合物との共縮合ジアゾ化合物が好ましい。更には、特開平 4-18559 号公報、特願昭 2-321823 号および同 2-299551 号明細書記載のアルカリ可溶性基を持つ反応性カルボニル化合物で芳香族ジアゾニウム塩を縮合した感光性ジアゾ化合物も好適に用いられる。

【0154】これらのジアゾニウム塩の対アニオンとして塩酸、臭化水素酸、硫酸およびリン酸などの鉱酸または塩化亜鉛との複塩などの無機アニオンを用いたジアゾ樹脂があるが、実質的に水不溶性で有機溶剤可溶性のジアゾ樹脂の方が特に好ましい。かかる好ましいジアゾ樹脂は特公昭 47-1167 号、米国特許第 3,300,309 号公報に詳しく記載されている。更には特開昭 54-98613 号、同 56-121031 号公報に記載されているようなテトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸などのハロゲン化ルイス酸および過塩素酸、過ヨウ素酸などの過ハロゲン酸を対アニオンとしたジアゾ樹脂が好適に用いられる。また、特開昭 58-209733 号、同 62-175731 号、同 63-262643 号公報に記載されている長鎖のアルキル基を有するスルホン酸を対アニオンとしたジアゾ樹脂も好適に用い

れる。感光性ジアゾ化合物は感光層中に 5~50 重量%、好ましくは 8~20 重量%の範囲で含有させられる。

【0155】本発明で用いられる感光性ジアゾ化合物は、アルカリ水に可溶性もしくは膨潤性の親油性高分子化合物を結合剤（バインダー）として併用することが好ましい。この様な親油性高分子化合物としては、先に述べたポジ型感光性組成物で用いたのと同様の前記 (1)~(13) に示すモノマーをその構成単位とする通常 1 万~20 万の分子量を持つ共重合体を挙げるができるが、更に以下 (14)、(15) に示すモノマーを構成単位として共重合した高分子化合物も使用できる。

(14) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルアクリルアミド、N-プロピオニルアクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)アクリルアミド、N-アセチルアクリルアミド、N-アクリロイルメタクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミドなどの不飽和イミド、

(15) N-[6-(アクリロイルオキシ)-ヘキシル]-2,3-ジメチルマレイミド、N-[2-(メタクリロイルオキシ)-ヘキシル]-2,3-ジメチルマレイミド、ビニルシンナメートなどの側鎖に架橋性基を有する不飽和モノマー。更に、上記モノマーと共重合し得るモノマーを共重合させてもよい。また、上記モノマーの共重合によって得られる共重合体を例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどによって修飾したものも含まれるがこれらに限られるものではない。上記共重合体には (13) に掲げた不飽和カルボン酸を含有することが好ましく、その共重合体の好ましい酸価は 0~10 meq/g、より好ましくは 0.2~5.0 meq/g である。

【0156】上記共重合体の好ましい分子量は 1 万~10 万である。また、上記共重合体には必要に応じて、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂およびエポキシ樹脂を添加してもよい。また、ノボラック型の樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、特開昭 51-34711 号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂も用いることができる。このようなアルカリ可溶性の高分子化合物は 1 種類あるいは 2 種類以上組み合わせることができ、全感光性組成物の固形分中に通常 40~95 重量%の範囲で含有させられる。

【0157】本発明における感光性組成物中には、画像の感脂性を向上させるための感脂化剤（例えば、特開昭 55-527 号公報記載のステレン-マレイン酸共重合体のアルコールによるハーフエステル化物、ノボラック樹脂、p-ヒドロキシスチレンの 50%脂肪酸エステルなど）が加えられる。更には、塗膜の柔軟性、耐摩耗性

を付与するための可塑剤が加えられる、例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸またはメタアクリル酸のオリゴマーおよびポリマーが挙げられ、この中で特にリン酸トリクレジルが好ましい。また、本発明における感光性組成物中には、経時の安定性を広げるため、例えば、リン酸、亜リン酸、クエン酸、蔞酸、ジピコリン酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、スルホサリチル酸、4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、酒石酸などが加えられる。

【0158】また、本発明における感光性組成物中には、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料などの色素を加えることができる。該色素としては、フリーラジカルまたは酸と反応して色調を変えるものが好ましく用いられる。例えば、ビクトリアピュアブルーBOH（保土谷化学製）、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルレッド、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上、オリエン化学工業（株）製）、パテントピュアブルー（住友三化学社製）、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）、ブリリアントブルー、メチルグリーン、エリスリシンB、ベーシックフクシン、m-クレゾールパープル、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミナフトキノ、シアノー-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリドなどに代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサンテン系、イミノナフトキノ系、アゾメチン系またはアントラキノ系の色素が有色から無色あるいは異なる有色の色調へ変化する例として挙げられる。

【0159】一方、無色から有色に変化する変色剤としては、ロイコ色素および、例えば、トリフェニルアミン、ジフェニルアミン、o-クロロアニリン、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、p, p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルアミン、1, 2-ジアニロエチレン、p, p', p''-トリス-ジメチルアミノトリフェニルメタン、p, p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルメチルイミン、p, p', p''-トリアミノ-o-メチルトリフェニルメタン、p, p'-ビス-ジメチルアミノジフェニル-4-アニロナフチルメタン、p, p', p''-トリアミノトリフェニルメタンに代表される第1級ま

たは第2級アリールアミン系色素が挙げられる。特に好ましくはトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系色素であり、更に好ましくはトリフェニルメタン系色素であり、特にビクトリアピュアブルーBOHである。上記色素は、感光性組成物中に通常約0.5~10重量%、より好ましくは約1~5重量%含有される。

【0160】本発明における感光性組成物中には、現像性を高めるために環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類および高級アルコールを添加することができる。本発明における感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体のアルミニウム板上に塗布される。ここで使用される溶媒としては、特開昭62-251739号公報に記載されているような有機溶剤が単独あるいは混合して用いられる。本発明の感光性組成物は、2~50重量%の固形分濃度で溶解、分散され、支持体上に塗布・乾燥される。支持体上に塗設される感光性組成物の層（感光層）の塗布量は用途により異なるが、一般的には、乾燥後の重量にして0.3~4.0g/m²が好ましい。塗布量が小さくなるにつれて画像を得るための露光量は小さくて済むが、膜強度は低下する。塗布量が大きくなるにつれ、露光量を必要とするが感光膜は強くなり、例えば、印刷版として用いた場合、印刷可能枚数の高い（高耐刷の）印刷版が得られる。本発明における感光性組成物中には、先に示したポジ型感光性組成物と同様に、塗布面質を向上するための界面活性剤を添加することができる。本発明の感光性印刷版の製造に当たっては裏面のバックコート層と表面の感光性組成物層のどちらが先に支持体上に塗布されても良く、また両者が同時に塗布されても良い。

【0161】本発明において、一般式（I）で表される化合物から出発する組成物との組み合わせに好適に使用できるのが上記の（A）光重合性化合物、（B）コンベンショナルポジ感光層、及び（C）コンベンショナルネガ感光層であり、一般式（II）で表される化合物から出発する組成物との組み合わせに好適に使用できるのが上記の（A）光重合性化合物である。

【0162】

【実施例】以下、本発明について実施例により更に詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0163】実施例1

厚さ0.30mmのアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液とを用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。この基板を、V_a=12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で160クーロン/dm²の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0.6μ（R_a表示）で

あった。引き続いて30%の硫酸水溶液中に浸漬し、55℃で2分間デスマットした後、20%硫酸水溶液中、電流密度2 A/dm²において陽極酸化皮膜の厚さが2.7 g/m²になるように2分間陽極酸化処理した（この段階まで処理したアルミニウム板を以下AD基板と呼ぶ）。更に、3号ケイ酸ソーダの2.5重量%の水溶液を70℃に加熱した浴にAD基板を14秒間浸し、続いて水洗風乾した基板を用意した（以下、この基板をSI基板と呼ぶ）。

【0164】次に、下記の手順によりSG法の液状組成物（ゾル液A1）を調製した。フェニルホスホン酸0.24重量部を、メタノール130重量部、水20重量部、85%リン酸16部からなる混合液に溶解し、この溶液をテトラエチルシリケート50重量部および3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン48重量部の混合物と混合し、攪拌した。約5分で発熱が認められた。60分間反応させた後、内容物を別の容器へ移し、*

光重合性組成物1

トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）

エーテル

線状有機高分子重合体（B₁）

増感剤（C₁）

（λ_{max}TH 472 nm（ε = 7.4 × 10⁴））

光開始剤（D₁）

チオ化合物（E₁）

フッ素系ノニオン界面活性剤

メチルエチルケトン

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

2.0 g

2.0 g

0.13 g

0.09 g

0.08 g

0.03 g

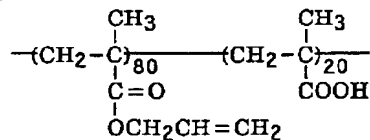
20 g

20 g

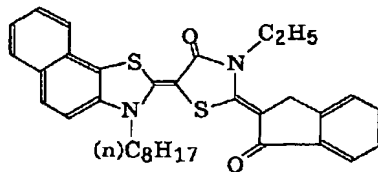
【0168】

※ ※ 【化54】

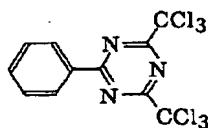
(B₁)



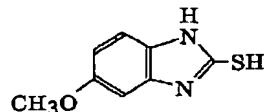
(C₁)



(D₁)



(E₁)



* メタノールを3000重量部加えることにより、ストック可能なゾル液A1を得た。

【0165】こうして得られたゾル液A1は、ポリビンなどに移して封をして保存しておくと、3ヶ月経っても固形化することがなく、また沈澱も生じないが、上述の手順のうちメタノール3000重量部の添加を怠ると3ヶ月後には固形分の析出がおこった。次に、AD基板またはSI基板とゾル液A1を用いて、以下の手順でレーザー光感光性PS版を調製した。ゾル液A1をメタノール/エチレングリコール混合液（重量比9/1）で希釈して、基板上的のSiの量が3mg/m²となるようにしてホイラーで塗布し、100℃で1分乾燥した。

【0166】このように処理された基板上に、下記組成の高感度光重合性組成物1を乾燥塗布重量が1.4g/m²となるように塗布し、80℃で2分間乾燥させ、感光層を形成した。

【0167】

【0169】この感光層上にポリビニルアルコール（ケン化度86、5～89モル%、重合度1000）の3重量%の水溶液を乾燥塗布重量が2g/m²となるように塗布し、100℃で2分間乾燥させ、本発明に従う感光性平版印刷版を得た。フェニルホスホン酸を添加しないこと以外はゾル液A1と全く同様にしてゾル液H1を調製し、AD基板またはSI基板とゾル液H1を用いて、全く同様にして比較用の感光性平版印刷版を得た。本発明に従う感光性平版印刷版および比較用の感光性平版印刷版の感光性試験を、波長488nmの可視光により、以下のように行なった。200mWの空冷アルゴンレーザーを搭載したオプトロニクス社の高精細レーザープロッターにより、4000dpi条件で0.1mJ/cm²の露光を行なった。更に、膜硬化度を高める目的で露光後110℃で12秒の加熱処理を加えた。現像は、富士写真フイルム（株）製DP-4現像液を水で18倍に希釈した液を用いて、同社製850NX自動現像機により30℃、15秒浸漬して行なった。

【0170】次に、これらの平版印刷版の耐刷性測定を行なった。印刷機はハイデルベルグ社製SOR-KZを、湿し水は富士写真フイルム（株）製EU-3（1：100）にイソプロパノールを10%添加したものを、インキとしては、大日本インキ社製クラブG（N）を使*

*用した。また、あわせて、非画像部の地汚れ、ブランケットの汚れ等を目視で評価した。評価結果を以下の表に示す。ここで、ベタ耐刷性とは、ベタ印刷部に素抜け等がおこることなく正常に印刷できる極限の印刷枚数をさし、ハイライト耐刷性とは175線の2%の網点が印刷物上で再現する極限の印刷枚数をさすものとするが、ここでは、富士写真フイルム（株）社製のPS版FNSAを100とした相対評価の形で示した。即ち、FNSAを同社製PSライトにて1mの距離から1分間ネガフイルムを用いて画像露光し、同社製水性アルカリ現像液DN-3Cを水道水で容積比1：1に希釈した液と、同社製ガム液FN-2を水道水で容積比1：1に希釈した液を用いて、同社製自動現像機PS-800Hにて現像処理した後、同じ印刷機にかけて耐刷力を印刷可能枚数として求め、これを100とし、本発明に従う印刷版および比較用の印刷版の耐刷性を相対値で表わした。表中、○はこの相対値がFNSAと同等（100±5）であることを意味し、◎はFNSA以上であることを表わす。また、非画像部の地汚れ、ブランケットの汚れは、FNSAと同等のものを○、劣るものを×で表わした。

【0171】

【表3】

	基板	ゾル液	感光性組成物	ベタ耐刷性	ハイライト耐刷性	非画像部の地汚れ	ブランケットの汚れ
実施例1	AD	ゾル液A1	光重合性組成物1	○	◎	○	○
"	SI	"	"	○	◎	○	○
比較例1	AD	ゾル液H1	"	○	◎	×	×
"	SI	"	"	○	◎	×	×

【0172】本発明に従って有機リン酸系化合物を混ぜこんだゾル液で基板処理した感光性平版印刷版は、ベタ耐刷性、ハイライト耐刷性に何ら性能劣化をおこすことなく、非画像部の地汚れのおこりにくさ、ブランケット汚れのおこりにくさの点で、比較用の平版印刷版の性能※

※を凌いでいる。

【0173】実施例2

実施例1と同様にして、以下の原材料を混合することによりゾル液A2、K2、I2、P2、N2およびT2を調製した。

ゾル液A2

フェニルホスホン酸	0.24重量部
メタノール	130重量部
水	34重量部
硫酸	12重量部
Si(OC ₂ H ₅) ₄	50重量部
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	48重量部

ゾル液K2

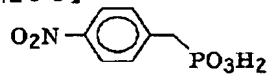
カテコール	0.16重量部
メタノール	130重量部
水	34重量部
硫酸	12重量部
Si(OC ₂ H ₅) ₄	50重量部
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	48重量部

83

ゾル液I 2

【0174】

【化55】



0.31重量部

* 【0175】

*

メタノール

130重量部

水

34重量部

硫酸

12重量部

Si(OC₂H₅)₄

50重量部

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

48重量部

ゾル液P 2

ピロガロール

0.18重量部

メタノール

130重量部

水

34重量部

硫酸

12重量部

Si(OC₂H₅)₄

50重量部

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

48重量部

ゾル液N 2

2, 3-ジヒドロキシナフタレン

0.24重量部

メタノール

130重量部

水

34重量部

硫酸

12重量部

Si(OC₂H₅)₄

50重量部

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

48重量部

【0176】

ゾル液T 2

2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン

0.34重量部

メタノール

130重量部

水

34重量部

硫酸

12重量部

Si(OC₂H₅)₄

50重量部

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

48重量部

【0177】次に、AD基板をこれらのゾル液で実施例1と同様に処理し、光重合性組成物1およびポリビニルアルコールを実施例1と同様に塗布して感光性平版印刷版を得た。また、分子量1000以下のフェノール類または有機リン酸系化合物を添加しないこと以外はゾル液A2～T2と全く同様にしてゾル液H2を調製し、AD※

※基板をゾル液H2で同様に処理し、さらに光重合性組成物1およびポリビニルアルコールを同様に塗布して、比較用の感光性平版印刷版を得た。実施例1と同様の性能評価を行なった結果を下表4に示す。

【0178】

【表4】

	基板	ゾル液	感光性組成物	ベタ耐蝕性	ハイライト耐蝕性	非画像部の地汚れ	ブランケットの汚れ
実施例2	AD	ゾル液A2	光重合性組成物1	○	◎	○	○
"	"	ゾル液K2	"	○	◎	○	○
"	"	ゾル液I2	"	○	◎	○	○
"	"	ゾル液P2	"	○	◎	○	○
"	"	ゾル液N2	"	○	◎	○	○
"	"	ゾル液T2	"	○	◎	○	○
比較例2	"	ゾル液H2	"	○	◎	×	×

【0179】本発明に従い分子量1000以下のフェノール類または有機リン酸系化合物を混ぜこんだゾル液で

基板処理した感光性平版印刷版は、ベタ耐刷性、ハイライト耐刷性に何ら性能劣化をおこすことなく、非画像部の地汚れのおこりにくさ、ブランケット汚れのおこりにくさの点で、比較用の平版印刷版の性能を凌いでいる。

【0180】実施例3

実施例2記載のゾル液A2、K2およびI2を用いてA*

光重合性組成物2

トリメチロールプロパントリ (アクリロイルオキシプロピル)

エーテル

2.0 g

線状有機高分子重合体 (B₁)

2.0 g

増感剤 (C₂)

0.13 g

($\lambda_{\max}^{\text{THF}}$ 474 nm ($\epsilon = 7.4 \times 10^4$))

光開始剤 (D₁)

0.09 g

フッ素系ノニオン界面活性剤

0.03 g

メチルエチルケトン

20 g

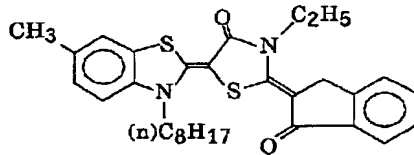
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

20 g

【0182】

【化56】

(C₂)



20

※

光重合性組成物3

ペンタエリスリトールトリアクリレート

2.0 g

線状有機高分子重合体 (B₁)

2.0 g

増感剤 (C₂)

0.13 g

光開始剤 (D₂)

0.1 g

チオ化合物 (E₂)

0.07 g

フッ素系ノニオン界面活性剤

0.03 g

メチルエチルケトン

20 g

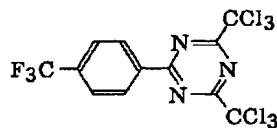
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

20 g

【0185】

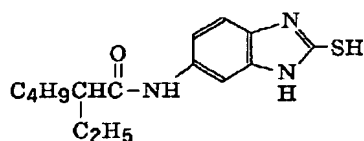
【化57】

(D₂)



40

(E₂)



★

光重合性組成物4

ペンタエリスリトールトリアクリレート

2.0 g

線状有機高分子重合体 (B₁)

2.0 g

* D基板を実施例1と同様に処理し、この基板上に下記組成の高感度光重合性組成物2~4を乾燥塗布重量が1.4 g/m²となるように塗布し、80℃で2分間乾燥させ、感光層を形成した。

【0181】

※【0183】(注)線状有機高分子重合体 (B₁) 及び光重合開始剤 (D₁) は前記通りである。

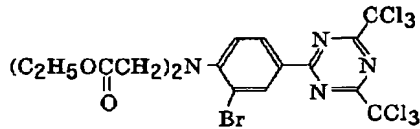
【0184】

★【0186】(注)線状有機高分子重合体 (B₁) 及び増感剤 (C₂) は上記と同じものである。

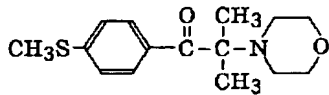
【0187】

87	88
増感剤 (C ₂)	0.13 g
光開始剤 (D ₃)	0.1 g
添加剤 (I)	0.2 g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.03 g
メチルエチルケトン	20 g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	20 g

【0188】

【化58】
(D₃)

(I)



* 【表5】

基板	ゾル液	感光性組成物	ベタ耐刷性	ハイレイト耐刷性	非画像部の地汚れ	ブランケットの汚れ	
実施例3	AD	ゾル液A2	光重合性組成物 2	○	◎	○	○
"	"	"	3	○	◎	○	○
"	"	"	4	○	◎	○	○
"	"	ゾル液K2	" 2	○	◎	○	○
"	"	"	3	○	◎	○	○
"	"	"	4	○	◎	○	○
"	"	ゾル液I2	" 2	○	◎	○	○
"	"	"	3	○	◎	○	○
"	"	"	4	○	◎	○	○
比較例3	"	ゾル液H2	" 2	○	◎	×	×
"	"	"	3	○	◎	×	×
"	"	"	4	○	◎	×	×

【0192】本発明に従い分子量1000以下のフェノール類または有機リン酸系化合物を混ぜこんだゾル液で基板処理した感光性平版印刷版は、ベタ耐刷性、ハイレイト耐刷性に何ら性能劣化をおこすことなく、非画像部の地汚れのおこりにくさ、ブランケット汚れのおこりに※

ゾル液A4

フェニルホスホン酸	0.24重量部
メタノール	130重量部
水	20重量部
85%リン酸	16重量部
Si(OC ₂ H ₅) ₄	50重量部
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	30重量部

ゾル液L4

フェニルホスホン酸	0.24重量部
メタノール	130重量部
水	20重量部

* 【0189】(注)線状有機高分子重合体(B₁)及び増感剤(C₂)は上記と同じものである。

【0190】この感光層上にポリビニルアルコール(ケン化度86.5~89モル%、重合度1000)の3重量%の水溶液を乾燥塗布重量が2g/m²となるように塗布し、100℃で2分間乾燥させ、本発明に従う感光性平版印刷版を得た。また、比較例2で用いたゾル液H2でAD基板を同様に処理し、さらに光重合性組成物2~4およびポリビニルアルコールを同様に塗布して、比較用の感光性平版印刷版を得た。実施例1と同様の性能評価を行なった結果を下表5に示す。

【0191】

【表5】

※くさの点で、比較用の平版印刷版の性能を凌いでいる。

【0193】実施例4

実施例1と同様にして、以下の原材料を混合することによりゾル液A4およびL4を調製した。

89

85%リン酸

 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

アリルトリエトキシシラン

【0194】次に、AD基板をこれらのゾル液で実施例1と同様に処理し、光重合性組成物4およびポリビニルアルコールを実施例1と同様に塗布して感光性平版印刷版を得た。また、有機リン酸系化合物を添加しないこと以外はゾル液A4と全く同様にしてゾル液H3を調製し、さらに有機リン酸系化合物を添加しないこと以外はゾル液L4と全く同様にしてゾル液H4を調製した。ゾ*10

90

16重量部

50重量部

25重量部

*ル液H3、H4でAD基板を同様に処理し、さらに光重合性組成物4およびポリビニルアルコールを同様に塗布して、比較用の感光性平版印刷版を得た。実施例1と同様の性能評価を行なった結果を下表6に示す。

【0195】

【表6】

	基板	ゾル液	感光性組成物	ベタ耐刷性	ハイライト耐刷性	非画像部の地汚れの汚れ	ブランケットの汚れ
実施例4	AD	ゾル液A4	光重合性組成物4	○	◎	○	○
"	"	"	L4	○	◎	○	○
比較例4	"	"	H3	○	◎	×	×
"	"	"	H4	○	◎	×	×

【0196】本発明に従って、有機リン酸系化合物を混ぜこんだゾル液で基板処理した感光性平版印刷版は、ベタ耐刷性、ハイライト耐刷性に何ら性能劣化をおこすことなく、非画像部の地汚れのおこりにくさ、ブランケット汚れのおこりにくさの点で、比較用の平版印刷版の性※

※能を凌いでいる。

20

【0197】実施例5

実施例1と同様にして、以下の原材料を混合することによりゾル液A5を調製した。

ゾル液A5

フェニルホスホン酸

0.24重量部

メタノール

130重量部

水

34重量部

硫酸

12重量部

 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

50重量部

3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン

30重量部

次に、AD基板をこのゾル液で実施例1と同様に処理し、その上に下記組成の光架橋性組成物1を乾燥塗布量が 1.5 g/m^2 となるように塗布し、 80°C で2分間★

★乾燥させて感光層を形成し、感光性平版印刷版を得た。

【0198】

光架橋性組成物1

N〔2-(メタクリロイルオキシ)エチル〕-

2,3-ジメチルマレイミド/メタクリル酸

=65/35(重量比)共重合体

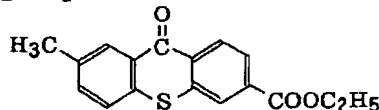
5重量部

下記構造式で表わされる増感剤

0.25重量部

【0199】

【化59】



0.25

☆【0200】

40

☆

プロピレングリコールモノメチルエーテル

80重量部

メチルエチルケトン

80重量部

メガファックF-177(大日本インキ(株)製、

0.03重量部

フッ素系ノニオン界面活性剤)

銅フタロシアニン顔料(CL Pigment Blue 15)

の可塑剤10%分散液

1重量部

【0201】また、有機リン酸系化合物を添加しないこと以外はゾル液A5と全く同様にしてゾル液H5を調製し、これを用いてAD基板を同様に処理し、さらに光架橋性組成物1を同様に塗布して、比較用の感光性平版印刷版を得た。これらの感光性平版印刷版を富士写真フィルム(株)製PSライトにて1mの距離から1分間ネガフィルムを用いて画像露光し、富士写真フィルム(株)社製水性アルカリ現像液DP-4を水道水で容積比1:*

*7に希釈した液、同社製ガム液FPを水道水で容積比1:1に希釈した液を用いて、同社製自動現像機PS-800Hにて現像処理した後、ハイデルベルグGTO印刷機において印刷テストを行なった。結果を表7に示す。

【0202】

【表7】

	基板	ゾル液	感光性組成物	ベタ耐刷性	ハイライト耐刷性	非画像部の地汚れ	ブランケットの汚れ
実施例5	AD	ゾル液A5	光架橋性組成物1	○	○	○	○
比較例5	"	" H5	"	○	○	×	×

【0203】本発明に従い有機リン酸系化合物を混ぜこんだゾル液で基板処理した感光性平版印刷版は、ベタ耐刷性、ハイライト耐刷性に何ら性能劣化をおこすことなく、非画像部の地汚れのおこりにくさ、ブランケット汚れのおこりにくさの点で、比較用の平版印刷版の性能を※

※凌いでいる。

【0204】実施例6

実施例1と同様にして、以下の原材料を混合することによりゾル液A6を調製した。

ゾル液A6

フェニルホスホン酸	0.24重量部
メタノール	13.0重量部
水	2.0重量部
85%リン酸	1.6重量部
Si(OC ₂ H ₅) ₄	5.0重量部
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	3.0重量部

次に、SI基板をこのゾル液で実施例1と同様に処理し、その上に下記組成のネガ組成物1を乾燥塗布重量が、1.5g/m²となるように塗布し、80℃で2分間★

★乾燥させて感光層を形成し、感光性平版印刷版を得た。

【0205】

ネガ組成物1

4-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドの縮合物の六フッ化リン酸塩	1.0重量部
ポリマー(a)	5.0重量部
リンゴ酸	0.05重量部
FC-430(米国3M社製フッ素系界面活性剤)	0.05重量部
油性染料(ビクトリアピュアブルーBOH)	0.1重量部
2-メトキシエタノール	6.0重量部
メタノール	2.0重量部
メチルエチルケトン	2.0重量部

【0206】注)ポリマー(a)は特公昭55-34929の実施例3に記載されているビニル共重合体である。また、有機リン酸系化合物を添加しないこと以外はゾル液A6と全く同様にしてゾル液H6を調製し、これを用いてSI基板を同様に処理し、さらにネガ組成物1を同様に塗布して、比較用の感光性平版印刷版を得た。これらの感光性平版印刷版を富士写真フィルム(株)製PSライトにて1mの距離から1分間ネガフィルムを用

いて画像露光し、同社製水性アルカリ現像液DN-3Cを水道水で容積比1:1に希釈した液および同社製ガム液FN-2を水道水で容積比1:1に希釈した液を用いて、同社製自動現像機PS-800Hにて現像処理した後、ハイデルベルグGTO印刷機において印刷テストを行なった。結果を表8に示す。

【0207】

【表8】

	基板	ゾル液	感光性組成物	ベタ耐 刷性	ハイライト耐 刷性	非画像部の地汚 れ	ブラン ケット の汚 れ
実施例6	SI	ゾル液A6	ネガ組成物1	○	○	○	○
比較例6	"	" H6	"	○	○	×	×

【0208】本発明に従い有機リン酸系化合物を混ぜこんだゾル液で基板処理した感光性平版印刷版は、ベタ耐刷性、ハイライト耐刷性に何ら性能劣化をおこすことなく、非画像部の地汚れのおこりにくさ、ブランケット汚れのおこりにくさの点で、比較用の平版印刷版の性能を凌いでいる。

*【0209】実施例7

実施例6記載のゾル液A6でAD基板を実施例1と同様に処理し、その上に下記組成のポジ組成物1を乾燥塗布重量が1.5 g/m²となるように塗布し、80℃で2分間乾燥させて感光層を形成し、感光性平版印刷版を得た。

ポジ組成物1

1, 2-ジアゾナフトキノン-5-スルホニルクロリドと ピロガロール-アセトン樹脂とのエステル化物（米国特 許第3,635,709号明細書の実施例に記載されて いるもの）	45重量部
クレゾールホルムアルデヒドノボラック樹脂	110重量部
2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロ ロメチル)-s-トリアジン	2重量部
オイルブルー#603（オリエント化学工業（株）製）	1重量部
メガファックF-177（大日本インキ化学工業（株）製 フッ素系界面活性剤）	0.4重量部
メチルエチルケトン	100重量部
プロピレングリコールモノチルエーテル	100重量部

【0210】また、有機リン酸系化合物を添加しないこと以外はゾル液A6と全く同様にして調製された実施例6記載のゾル液H6を用いてAD基板を同様に処理し、さらにポジ組成物1を同様に塗布して、比較用の感光性平版印刷版を得た。これらの感光性平版印刷版を富士写真フイルム（株）製PSライトにて1mの距離から1分間ネガフィルムを用いて画像露光し、富士写真フイルム（株）製水性アルカリ現像液DP-4を水道水で容積比※

※1:1に希釈した液、同社製ガム液F Pを水道水で容積比1:1に希釈した液を用いて、同社製自動現像機PS-800Hにて現像処理した後、ハイデルベルグGTO印刷機において印刷テストを行なった。結果を表9に示す。

【0211】

【表9】

	基板	ゾル液	感光性組成物	ベタ耐 刷性	ハイライト耐 刷性	非画像部の地汚 れ	ブラン ケット の汚 れ
実施例7	AD	ゾル液A6	ポジ組成物1	○	○	○	○
比較例7	"	" H6	"	○	○	×	×

【0212】本発明に従い有機リン酸系化合物を混ぜこんだゾル液で基板処理した感光性平版印刷版は、ベタ耐刷性、ハイライト耐刷性に何ら性能劣化をおこすことなく、非画像部の地汚れのおこりにくさ、ブランケット汚れのおこりにくさの点で、比較用の平版印刷版の性能を凌いでいる。

【0213】

【発明の効果】本発明により、従来、密着性と親水性のコントロールが難しかったゾルゲル処理液に重合性官能基をより多く組み込むことが可能となり光接着を効率よく進行させることができると共に、非画像部の親水性が損なわれず汚れを防止することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶
G 0 3 F 7/11

識別記号

庁内整理番号

F I
G 0 3 F 7/11

技術表示箇所